[illegible] Quotation of titles and abstracts in publications of purely technical or scientific nature is not prohibited.

Physikalische Zeitschrift

[illegible] College Library
MAR 6 1944

begründet von E. Riecke und H. Th. Simon
vereinigt mit dem
Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik
begründet von Johannes Stark

herausgegeben von Professor Dr. Dr. h. c. **P. Debye**
unter Mitwirkung der
Physikalisch-Technischen Reichsanstalt

Schriftleitung: **Dr. Ludwig Bewilogua**, Berlin-Dahlem

Die Physikalische Zeitschrift erscheint monatlich zweimal im Umfange von drei bis vier Bogen und wird vierteljährlich für RM 16.80 postfrei geliefert. Für das Ausland beträgt der Preis RM 16.80 vierteljährlich. Für die Mitglieder der Deutschen Physikalischen Gesellschaft im Inland RM 12.80, im Ausland RM 12.80. Bestellungen nehmen jede Buchhandlung sowie die Verlagsbuchhandlung entgegen. Anzeigen und Beilagen werden nach Tarif berechnet. Alle Manuskripte und darauf bezügliche Zuschriften sind an Dr. Ludwig Bewilogua, Berlin-Dahlem, Boltzmannstraße 20, Kaiser-Wilhelm-Institut für Physik, zu senden. — Büchersendungen und Anzeigen-Aufträge direkt an den Verlag.

Nr. 18 — Ausgegeben im November 1943 — 44. Jahrgang
Nr. 1126. Printed in Germany

INHALT:

Abhandlungen:

K. Wirtz und J. W. Hiby, Kinetische Theorie der Thermodiffusion in Flüssigkeiten. S. 369—382.

W. Weizel und G. Schmitz, Berechnung von Lichtbögen aus der Elenbaas-Hellerschen Differentialgleichung. S. 383—391.

A. Scheibe und U. Adelsberger, Normalfrequenz-Aussendung der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt über den Deutschlandsender werktäglich $10^{h}\,40^{min}$ für September 1943. S. 391.

S. Flügge und J. Mattauch, Berichtigung zum Isotopenbericht 1942. S. 391.

Besprechungen:

H. Mohler, Das Absorptionsspektrum der chemischen Bindung. S. 392.

W. Seith und K. Ruthardt, Chemische Spektralanalyse. S. 392.

Nachrichten: S. 392.

VERLAG VON S. HIRZEL IN LEIPZIG

Reproduced and Distributed in the Public Interest by
THE ALIEN PROPERTY CUSTODIAN

Lithoprinted by EDWARDS BROTHERS, INC., ANN ARBOR, MICHIGAN, U.S.A.

This material is restricted in use and cannot be quoted by title or abstract for propaganda purposes or in the popular press. Quotation of titles and abstracts in publications of purely technical or scientific nature is not prohibited.

PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT
vereinigt mit dem
JAHRBUCH DER RADIOAKTIVITÄT UND ELEKTRONIK
Nr. 18 — 1. November 1943 — 44. Jahrgang
Redaktionsschluß für Nr. 19 am 1. November 1943

INHALT:

Abhandlungen:
K. Wirtz und J. W. Hiby, Kinetische Theorie der Thermodiffusion in Flüssigkeiten. S. 369.
W. Weizel und G. Schmitz, Berechnung von Lichtbögen aus der Elenbaas-Hellerschen Differentialgleichung. S. 383.
A. Scheibe und U. Adelsberger, Normalfrequenz-Aussendung der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt über den Deutschlandsender werktäglich $10^{h}\,40^{min}$ für September 1943. S. 391.
S. Flügge und J. Mattauch, Berichtigung zum Isotopenbericht 1942. S. 391.
Besprechungen. S. 392.
Nachrichten. S. 392.

ABHANDLUNGEN

Kinetische Theorie der Thermodiffusion in Flüssigkeiten

Von K. Wirtz und J. W. Hiby

Inhalt

Einführung.
1. Platzwechselmechanismen in Flüssigkeiten.
   a) Platzwechsel durch Umklappprozesse.
   b) Platzwechsel über Löcher.
2. Platzwechsel und Wanderungsvorgänge.
3. Thermodiffusion in einer Mischung aus zwei ungeladenen Komponenten; kinetische Deutung der Überführungswärme.
4. Soreteffekt und thermoelektrischer Homogeneffekt in verdünnten Elektrolytlösungen.
   A. Theorie.
      a) Thermoelektrischer Homogeneffekt unmittelbar nach Anlegen des Temperaturgradienten.
      b) Ausbildung des Soretgleichgewichts und des zugehörigen Homogeneffektes.
      c) Allgemeine Beziehung zwischen Konzentrationsgradient und Homogeneffekt.
   B. Über die bisher möglichen Schlüsse aus den Experimenten.
5. Isotopeneffekte.
   a) Hemmungsenergie und Isotopeneffekt der Nullpunktsschwingung.
   b) Isotopeneffekt der Lochbildungsenergie.
   c) Diskussion der Trennung von H_2O-HDO und von C_6H_6-C_6D_6.
Zusammenfassung.
Literaturverzeichnis.

Einführung

In festen Kristallgittern sind dank der genauen Kenntnis, die man von ihrer Struktur besitzt, in vielen Fällen die Platzwechselvorgänge (Diffusion, elektrolytische Leitfähigkeit) einer theoretischen Behandlung zugänglich geworden. Das durch das Kristallgitter gegebene natürliche Bezugsystem ermöglichte es, den physikalischen Vorstellungen, wie z. B. der eines „besetzten Zwischengitterplatzes", einen präzisen Inhalt zu geben. Die enge Verwandtschaft, die in vielen Beziehungen, z. B. hinsichtlich der Atomanordnung, des spezifischen Volumens, der spezifischen Wärme usw. zwischen Flüssigkeiten und Festkörpern besteht, hat nun bekanntlich dazu geführt, auch die Wanderungsvorgänge in Flüssigkeiten in einer Weise zu behandeln, die sich eng an die Theorien im Kristallgitter anschließt [2, 8, 9, 11, 22, 31]. Eine starke Stütze für diese Versuche bildet die experimentelle Tatsache [22, 28], daß auch in Flüssigkeiten die Temperaturabhängigkeit der Platzwechsel in vielen Fällen eine exponentielle ist, und man dies so deuten konnte, daß der Platzwechselvorgang ebenso wie im Kristallgitter einer Aktivierung durch die Temperaturenergie der Umgebung bedarf, deren Häufigkeit durch den Boltzmannschen Satz bestimmt wird. Hieraus gezogene Schlüsse haben sich in der Regel bestätigt [11, 22]. Es besteht also kein Anlaß, an der Richtigkeit dieser Annahme zu zweifeln; man muß allerdings daran denken, daß die Aktivierungsenergie temperaturabhängig sein kann, wie dies sogar im Kristallgitter gefunden wird [14].

Mit der Deutung der Temperaturabhängigkeit als Folge des Aktivierungsvorgangs hat man jedoch nur einen Zug der Erscheinungen erklärt. Bei einer mehr ins einzelne gehenden Diskussion gerät man leicht in begriffliche Schwierigkeiten, die meist ihre Ursache darin haben, daß das Flüssigkeitsgitter kein festes Bezugssystem darstellt. Auch versagt oft die Parallele zum Kristall. So dürfte es ein Analogon zum Zwischengitterplatz in der Flüssigkeit nicht geben. Damit hängt zusammen, daß man auch von dem Mechanismus des Entstehens und Verschwindens der häufig diskutierten „Löcher" in Flüssigkeiten, deren Existenz zur Erklärung vieler Flüssigkeitseigenschaften, besonders auch

Reproduced and Distributed in the Public Interest by
THE ALIEN PROPERTY CUSTODIAN

der Platzwechselvorgänge, oft herangezogen wird, sich nur ziemlich vage Vorstellungen bilden kann. Die begrifflichen Schwierigkeiten mehren sich, wenn man zu nicht isothermen Systemen wie im Fall der Thermodiffusion übergeht.

So wäre es an sich verständlich, wenn eine auf einem quasikristallinen Flüssigkeitsmodell aufgebaute Theorie der Thermodiffusion versagen würde, ganz abgesehen davon, daß die Theorie dieses Effektes ja auch im Gas sehr kompliziert ist. Dennoch führte ein früherer Versuch [31] (im folgenden mit I bezeichnet) zu einem Ergebnis, das die richtige Größenordnung des Soreteffektes aus der Platzwechselenergie isothermer Vorgänge zu berechnen erlaubte. Andererseits war es wegen der geringen Anzahl der auftretenden Parameter nicht möglich, die komplizierten und wenig Regelmäßigkeit zeigenden Soreteffekte im einzelnen zu deuten.

Im folgenden wollen wir die Thermodiffusion an einem etwas verfeinerten quasikristallinen Flüssigkeitsmodell noch einmal ausführlicher diskutieren. Die Verfeinerung erfolgt in dem Sinne, wie dies kürzlich schon für das Kristallgitter [33] (im folgenden mit II bezeichnet) erläutert wurde. Es zeigt sich, daß die Grundform der damals abgeleiteten Gesetze erhalten bleibt, die Verwickeltheit der Effekte aber unmittelbar verständlich wird. Die Absicht der Arbeit ist hauptsächlich, zu zeigen, wie der Soreteffekt und der thermoelektrische Homogeneffekt im einzelnen mit den Parametern des Modells zusammenhängen. Mag auch vielleicht das zugrunde gelegte Modell noch weit von der Wirklichkeit entfernt sein, — was wir nicht glauben —, wir werden jedenfalls sehen, weshalb z. B. Thermodiffusionskonstanten und Beweglichkeiten von Ionen, die beide doch mit dem Platzwechselvorgang eng verknüpft sein müssen, so merkwürdig wenig Parallelität in den bisherigen Experimenten zeigten. Wir werden ferner sehen, daß die Thermodiffusion wichtige Ergänzungen zu den Kenntnissen von den Platzwechselvorgängen in Flüssigkeiten geben kann, wenn die notwendigen experimentellen Daten vorliegen. Letzteres ist nicht immer der Fall. So kennt man leider noch nicht die thermoelektrischen Homogeneffekte der Elektrolytlösungen, da sie gemeinsam mit den unbekannten Temperaturkoeffizienten absoluter Elektrodenpotentiale auftreten. Dies verhindert die Bestimmung der Effekte einzelner Ionen, deren Kenntnis wahrscheinlich die wichtigsten Einblicke in den Mechanismus der Ionenwanderung gestatten würde. Hier helfen auch zusätzliche Hypothesen, wie sie vor Jahren von Eastman [7] im Zusammenhang mit seiner thermodynamischen Theorie der Thermodiffusion gemacht wurden, nicht mit Sicherheit weiter, denn die kinetische Theorie läßt die Eastmanschen Annahmen heute weniger selbstverständlich erscheinen. So sind wir auch bisher nicht in der Lage, an Hand der besonders zahlreichen Untersuchungen an Elektrolyten zu prüfen, ob das quasikristalline Modell den Feinheiten der Effekte gerecht werden kann.

Eine weitere Absicht der vorliegenden Arbeit ist, ähnlich wie in II, die kinetische Deutung der von Eastman zur thermodynamischen Behandlung der Thermodiffusion eingeführten „Überführungswärmen", deren Verständnis dadurch sehr erleichtert werden dürfte. Sie sollen diesmal mehr in den Vordergrund treten, um zu betonen, daß ihnen bei Platzwechselvorgängen im Temperaturgradienten eine ähnliche Bedeutung zukommt, wie etwa der Reaktionswärme in der Temperaturabhängigkeit des chemischen Gleichgewichts. Mit ihrer Hilfe allein ist zu verstehen, daß ganz allgemein bei einem Diffusionsprozeß auch Wärme transportiert wird, wie dies kürzlich von Clusius und Waldmann [5] für Gase experimentell nachgewiesen wurde.

1. Platzwechselmechanismen in Flüssigkeiten

Im quasikristallinen Flüssigkeitsmodell führt nach Debye ein Teilchen thermische Bewegungen oder vielleicht richtiger Schwingungen um eine Ruhelage aus, die sich selbst nur langsam durch die Flüssigkeit bewegt. Nach der kinetischen Theorie der Platzwechselvorgänge soll das Teilchen in seltenen Fällen — selten verglichen mit seiner Schwingungszahl — sprungartig die Ruhelage verlassen, indem es mit einem Nachbarn den Platz tauscht, oder einen seiner Ruhelage äquivalenten unbesetzten Platz in seiner Nachbarschaft einnimmt. Die wichtigste Folgerung aus diesem Bild ist, daß die beim Platzwechsel zurückgelegte Wegstrecke l durch die Flüssigkeitsstruktur bestimmt wird. Kennt man also die Zahl j der Platzwechsel in der Sekunde, so ist zur Bestimmung der Diffusionskonstanten oder der Beweglichkeit nur noch die Kenntnis von l sowie eventuell eines von der „Struktur" abhängigen Faktors x erforderlich (vgl. II). Man erhält eine einfache Differentialgleichung, während die Integrale über Geschwindigkeit und Raumwinkel, die das Problem im Gas so kompliziert machen, vermieden werden. Die Frage nach der Zahl j der Platzwechsel in der Sekunde führt auf einen Ausdruck der Form [2, 8, 9, 11, 22, 31]

$$j = j_0 e^{-\frac{q}{kT}}, \qquad (1.1)$$

in dem j_0 eine aus mehreren Faktoren bestehende, mit der Temperatur langsam oder nicht veränderliche Konstante ist (vgl. auch I), und

$q > kT$ die Aktivierungsenergie des Platzwechsels ist, die ebenfalls in erster Näherung temperaturunabhängig sein soll, – sicherlich die gröbste Annahme des Modells. Es seien zwei Platzwechselmechanismen betrachtet, die auf Gleichung (1. 1) führen.

a) Platzwechsel durch Umklappprozesse

Dieser Vorgang ist schematisch in Fig. 1 angedeutet und aus der Theorie der Diffusion in Metallen bekannt [25]. Nur wenn zwei Teilchen gleichzeitig ihren normalen Platz verlassen, kann es zum Austausch der Ruhelagen kommen.

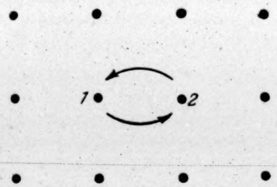

Fig. 1

Die Ursache kann verschieden sein. Zum Beispiel kann Teilchen 1, das in seinen Bewegungen unabhängig von 2 sei –, eine sicher in der Regel unzutreffende Annahme –, einen starken Impuls in Richtung des Pfeils erhalten und dadurch 2 aus seiner Ruhelage in Richtung des zweiten Pfeils stoßen. Die dem Teilchen 1 hierfür zuzuführende Energie sei $q_H > kT$ („Hemmungsenergie"). Die Häufigkeit dieses Ereignisses ist dann proportional $e^{-\frac{q_H}{kT}}$.

Eine zweite Möglichkeit für den Eintritt des Platzwechsels wäre, daß gleichzeitig beide Teilchen in Richtung ihrer Pfeile mit Energien q'_H und q''_H aktiviert werden. Die Häufigkeit dieses Ereignisses wäre proportional $e^{-\frac{q'_H+q''_H}{kT}}$. Es kann sein, daß außerdem noch andere energetische Vorbereitungen in der Umgebung der platzwechselnden Teilchen notwendig sind, z. B. besondere Gitteraufweitungen, damit 1 und 2 ihre Wege beschreiben können. Auch diese Energien q_L (Lochbildungsenergien) treten, falls sie $> kT$ sind, im Exponenten auf: $e^{-\frac{q'_H+q''_H+q'_L+q''_L}{kT}}$. Von all den verschiedenen Möglichkeiten tritt wegen der Exponentialfunktion in der überwiegenden Zahl der Fälle die ein, deren Gesamtaktivierungsenergie am kleinsten ist. Da man von vornherein über die Einzelheiten des Vorgangs meist nichts weiß, muß man ihnen im Ansatz Rechnung tragen, und aus den Experimenten zu schließen suchen, welche der Möglichkeiten wirklich vorliegt.

Man sieht nun, daß ebenso wie in der Theorie der Kristallgitter (II) im allgemeinen die einzelnen Aktivierungsenergien bei verschiedenen Temperaturen aufzubringen sind. Man sieht ferner, daß in einer reinen Flüssigkeit, wo 1 und 2 derselben Teilchensorte angehören, durch diesen Mechanismus kein Transport örtlicher Dichteschwankungen bewirkt wird. q_H und q_L sind für beide Teilchen gleich; es ist also die elementare Überführungswärme des Platzwechsels Null, wie später ausführlicher gezeigt wird. Sind die Teilchen 1 und 2 verschieden (z. B. Isotope), so unterscheiden sich die Größen q'_H, q'_L von q''_H, q''_L. In diesem Fall wird, wie in Abschnitt 4 näher erläutert wird, beim Diffusionsprozeß kinetische Energie transportiert, eben die Überführungswärme, die für den Soreteffekt verantwortlich ist. Zum Diffusionskoeffizienten D_{12} der beiden Teilchen gegeneinander tragen offenbar Umklappprozesse gleicher Teilchen nichts bei. Beim Umklappprozeß der beiden verschiedenen Teilchen kann man eines ins Auge fassen und alle Größen auf es beziehen, insbesondere die Aktivierungsenergie in zwei Teile zerlegen, die in seiner Ruhelage vor dem Sprung und in seiner neuen Ruhelage aufzubringen sind, und die als seine Hemmungs- und Lochbildungsenergie bezeichnet werden können. Dies ist besonders dann sinnvoll, wenn sich die beiden Teilchen erheblich in ihren Energiegrößen unterscheiden, so daß die Beiträge des einen klein gegen die des anderen sind, wie z. B. bei der Wanderung von Ionen in Wasser möglich wäre.

Wir fassen also zusammen: die Platzwechselhäufigkeit eines sich durch Umklappen bewegenden Teilchens ist:

$$j = j_0 \left(e^{-\frac{q_H}{kT}}\right)_x \left(e^{-\frac{q_L}{kT}}\right)_{x+l}; \qquad (1.\ 2)$$

die Indizes x und $x + l$ geben an, daß die beiden Aktivierungsenergien an verschiedenen Orten, die um die Strecke l auseinanderliegen (und an denen eventuell verschiedene Temperatur herrscht) aufgebracht werden müssen. Die Größen

$$q_H = q'_H + q''_L; \qquad q_L = q''_H + q'_L \qquad (1.\ 3)$$

können von beiden umklappenden Teilchen in der erörterten Weise bestimmt sein[1]). Zur

1) Da es sich hier um den Austausch von Nachbarteilchen handelt, also kein Durchtritt durch Netzebenen erfolgt, kann von der Einführung einer „Rückschwingungsenergie" in Analogie zum Kristall wie in (II) abgesehen werden. Im allgemeinen müßte auch in Flüssigkeiten mit Anteilen der Aktivierungsenergie gerechnet werden, die zwischen den Ruhelagen aufzubringen sind, doch werden sie im folgenden stets vernachlässigt.

Bestimmung der Diffusionskonstanten D_{12} oder der Beweglichkeit genügt es, eines der beiden Teilchen ins Auge zu fassen. Bei der Thermodiffusion ist es angebracht, die Einzelbeiträge zu berücksichtigen. Die Berücksichtigung von Umklappprozessen, an denen mehr als zwei Teilchen beteiligt sind, bringt keine prinzipiell neuen Gesichtspunkte.

b) Platzwechsel über Löcher

Verschiedentlich sind in Analogie zum festen Kristall hohlraumartige Fehlstellen auch in Flüssigkeiten als Voraussetzung für den Platzwechselvorgang vorgeschlagen worden (z. B. Eyring [8], Frenkel [10]). Es ist fraglich, ob das so verstanden werden darf, daß auch in Flüssigkeiten unbesetzte Gitterplätze molekularer Dimension und entsprechender Energie besonders häufig sind. Die aus der Temperaturabhängigkeit von Wanderungsvorgängen erschlossenen Aktivierungsenergien sind in der Regel nur Bruchteile der Energien, die zur Bildung eines molekularen Loches erforderlich sein sollten (vgl. z. B. [28]). Dennoch ist wahrscheinlich, daß Platzwechselvorgänge an lokale Gitteraufweitungen, Dichteschwankungen, also an Stellen erhöhter potentieller Energie vorzugsweise gebunden sind, und daß diese Fehlstelle, wie wir sie nennen können, beim Platzwechsel ebenfalls eine endliche Verschiebung erfährt, ehe sie wieder verschwindet. Teilchen und Fehlstelle tauschen also den Platz. Wie weit wirkliche Flüssigkeiten von derartigen formalen Bildern entfernt sein dürften, ist oft hervorgehoben worden, z. B. von Bernal [1], dessen Fig. 5 am ehesten die richtige Vorstellung von Fehlstellen in Flüssigkeiten gibt. Es ist üblich, auch die Konzentration dieser Fehlstellen mit der Fehlordnungsenergie q_L (= Lochbildungsenergie), d. h. ihrer potentiellen Energie, durch den Boltzmannschen Satz zu verbinden:

$$n_F = \text{const}\, e^{-\frac{q_L}{kT}}. \qquad (1.\ 4)$$

Ihre Häufigkeit in einem Temperaturgradienten kann ebenso als kinetischer Gleichgewichtszustand gedeutet werden, wie wir es im folgenden für das Thermodiffusionsgleichgewicht tun werden; eine Bestimmung der Konstanten vor dem Exponentialglied würde gesonderte Überlegungen erfordern. Es ist zu erwarten, daß in einer Flüssigkeit ein ganzes Spektrum von Fehlstellen mit verschiedenen Größen q_L vorhanden ist.

Ein Platzwechsel eines Teilchens soll also nur stattfinden, wenn ein derartiges „Loch" sich zufällig in seiner Umgebung befindet. Das zurückbleibende molekulare Loch wird durch die Umgebung aufgefüllt in einer Zeit, die der Lebensdauer einer solchen Fehlstelle der ursprünglichen Größe entspricht (vgl. auch die erwähnte Fig. 5 bei Bernal [1]). Dabei soll für jedes Teilchen die Größe q_L einen bestimmten Mindestwert besitzen müssen, der nach unserem Modell für die Größe des wandernden Teilchens charakteristisch sein soll. Außerdem soll wieder in Analogie zum Kristall das Teilchen zum Platzwechsel einer Aktivierung in seiner eigenen Ruhelage bedürfen, deren Häufigkeit proportional einem der Gleichung (1. 1) entsprechenden Faktor ist: $j_0' e^{-\frac{q_H}{kT}}$. Dann wird die Häufigkeit der Platzwechsel selbst, wenn wieder alle Konstanten in j_0 zusammengefaßt werden:

$$j = j_0 \left(e^{-\frac{q_H}{kT}}\right)_x \left(e^{-\frac{q_L}{kT}}\right)_{x+l}. \qquad (1.\ 5)$$

Man erhält formal wieder den Ausdruck (1. 2), jedoch bezieht er sich diesmal zunächst nur auf die Eigenschaften eines Teilchens allein. Die Berechnung einer Diffusionskonstanten D_{12} zweier verschiedener Teilchensorten muß deshalb für jede Teilchensorte zunächst einen getrennten Strom mit Hilfe der Gleichung (1. 5) ansetzen und die Konstanz der Summe der Molenbrüche im ganzen System, die beim Umklappprozeß von selbst gewährleistet war, als besondere Bedingung einführen. Da sie nicht beim einzelnen Platzwechsel erfüllt zu sein braucht, könnten während der Diffusion besondere Verhältnisse auftreten, auf die wir jedoch nicht einzugehen brauchen.

2. Platzwechsel und Wanderungsvorgänge

Zur Vorbereitung der Überlegungen der folgenden Abschnitte sei an einige Beziehungen erinnert, die zwischen der Platzwechselzahl j und den verschiedenen bei den Wanderungsvorgängen vorkommenden Größen bestehen.

Zwischen der Diffusionskonstanten D eines Teilchens (Fremddiffusion oder Selbstdiffusion) und j besteht die Beziehung [22, 33]

$$D = \frac{l^2}{\varkappa} j = \frac{l^2}{\varkappa} j_0 e^{-\frac{q}{kT}}. \qquad (2.\ 1)$$

l ist, wie gesagt, die Weglänge beim Platzwechsel und $\varkappa$ gibt den von der Struktur der Flüssigkeit abhängenden Bruchteil der Platzwechsel an, der in die Wanderungsrichtung fällt (vgl. II). Aus Gleichung (2. 1) folgt für den Temperaturkoeffizienten von D, falls $\frac{l^2 j_0}{\varkappa}$ temperaturunabhängig ist:

$$\frac{1}{D}\frac{dD}{dT} = \frac{q}{kT^2}. \qquad (2.\ 2)$$

Auf die Temperaturabhängigkeit von j_0 kommen wir gleich zurück. Da ferner allgemein gilt:

$$D = \frac{kT}{\varrho}, \qquad (2.\ 3)$$

wo ϱ die Reibungskonstante des wandernden Teilchens bedeutet, so kann Gleichung (2. 1) auch als Ausdruck für diese angesehen werden:

$$\varrho = \frac{\varkappa k T}{l^2 j} = \frac{\varkappa k T}{l^2 j_0} e^{\frac{q}{kT}}. \qquad (2.\ 4)$$

Der andere wichtige Platzwechselvorgang ist die Wanderung geladener Teilchen im elektrischen Feld. Bekanntlich ist die Wanderungsgeschwindigkeit v eines Ions mit der Ladung $z\varepsilon$ (ε = Elementarladung; z = Wertigkeit, + für positive ε, — für negative ε) im elektrischen Feld der Feldstärke $E = \frac{dV}{dx}$ (V = Potential):

$$v = \frac{\text{elektrische Kraft}}{\text{Reibungskonstante}} = \frac{z\varepsilon E}{\varrho}. \qquad (2.\ 5)$$

Hierfür kann man nach Gleichung (2. 4) auch setzen (Polissar [22]):

$$v = \frac{z\varepsilon E l^2}{\varkappa k T} j. \qquad (2.\ 6)$$

Diese Beziehung kann man auch ohne die Vermittlung der Gleichung (2. 3) direkt aus dem quasikristallinen Modell ableiten [22]. Hierzu fragt man nach der Zahl der Sprünge j_{+x} und j_{-x} in und entgegen der Richtung x des Feldes. Offenbar ist ohne Feld

$$j_{+x} = j_{-x} = \frac{j}{\varkappa} = \frac{j_0}{\varkappa} e^{-\frac{q}{kT}}.$$

Mit Feld ist in der hier stets berücksichtigten Näherung (vgl. hierzu auch II):

$$j_{+x} = \frac{j_0}{\varkappa} e^{-\frac{q + 0{,}5 z\varepsilon E l}{kT}}$$

$$j_{-x} = \frac{j_0}{\varkappa} e^{-\frac{q - 0{,}5 z\varepsilon E l}{kT}}.$$

Hieraus folgt:

$$j_{+x} - j_{-x} = j_{\text{Feld}} = \frac{z\varepsilon E l}{\varkappa k T} j. \qquad (2.\ 7)$$

Multipliziert man dieses Ergebnis noch mit der bei jedem Sprung zurückgelegten Wegstrecke l, so erhält man den Ausdruck (2. 6) für die Geschwindigkeit.

Aus Gleichung (2. 6) erhält man bekanntlich die „Ionenbeweglichkeit" in Faraday pro Grammäquivalent und Sekunde im Feld 1 Volt/cm:

$$u = \frac{96500}{300\,E} \cdot v = \text{const} \cdot z l^2 \cdot j, \qquad (2.\ 8)$$

wenn E in elektrostatischen Einheiten gemessen wird. In allen diesen Größen spielt also die Platzwechselzahl j eine wichtige Rolle. Die Temperaturabhängigkeit des vor dem Exponentialglied stehenden Faktors wird durch das überall vorkommende Glied $\frac{j_0}{T}$ [bzw. in Gleichung (2. 1) durch j_0] bestimmt. Bezüglich der Temperaturabhängigkeit von j_0 bestehen gewisse Unsicherheiten, je nachdem wie die in j_0 enthaltene Schwingungszahl ν des Teilchens um die Ruhelage behandelt wird. Berechnet man ν nach der klassischen Kinetik als Zahl der Stöße des Teilchens in einem Raum vom Durchmesser a gegen eine Wand, so wird [9, 31]:

$$\nu = \text{const}\ \sqrt{kT}. \qquad (2.\ 9)$$

Dann ist $\frac{j_0}{T}$ proportional $T^{-\frac{1}{2}}$, und für die Temperaturabhängigkeit der Wanderungsgeschwindigkeit erhält man nach Gleichung (2. 6)

$$\frac{1}{v}\frac{dv}{dT} = \frac{q}{kT^2} - \frac{1}{2T}. \qquad (2.\ 9\text{a})$$

Man kann andererseits ν in vielen Fällen als die in erster Näherung temperaturunabhängige Frequenz eines quantisierten Oszillators auffassen [31]. Dann ist $\frac{j_0}{T}$ proportional T^{-1}, und es wird

$$\frac{1}{v}\frac{dv}{dT} = \frac{q}{kT^2} - \frac{1}{T}. \qquad (2.\ 10)$$

Endlich schreiben Eyring und Hermans [11] auf Grund allgemeiner Überlegungen $\nu = kT/h$. Damit wird $\frac{j_0}{T}$ unabhängig von T und man erhält:

$$\frac{1}{v}\frac{dv}{dT} = \frac{q}{kT^2}. \qquad (2.\ 11)$$

Alle diese Ansätze zeigen jedoch, daß der Vorfaktor neben dem Exponentialglied nur schwach von der Temperatur abhängt, so daß wir ihn im folgenden als konstant ansehen. Der hierdurch verursachte Fehler ist für normale Werte von ϱ und mittlere Temperaturen nicht größer als 10 Proz. Smekal [26] hat aus Experimenten von Tubandt im Fall des Kristalls α-AgJ eine Proportionalität des Vorfaktors der Ag^--Ionenbeweglichkeit mit $T^{-\frac{1}{2}}$ festgestellt. In diesem Fall gibt also der klassische Ansatz (2. 9) die Beobachtungen am besten wieder. Eine strenge Theorie wird erst möglich sein, wenn man die Kräfte zwischen Flüssigkeitsteilchen einmal genau kennen wird.

Da es eine wichtige Voraussetzung für die Anwendbarkeit des kinetischen Modells ist, daß die Platzwechselenergie q groß gegen kT ist, nennen wir einige Zahlenwerte. In vielen Fällen ist q von der Größenordnung einiger Kilokalorien/Mol. So findet man aus dem von Kohlrausch angegebenen Temperaturkoeffizienten der Ionenbeweglichkeit mittels Gleichung (2. 8) und (2. 11) für K^+ und Cl^-: $q = 3{,}64$ Kcal bei 18° C und unendlicher Verdünnung, und für die übrigen Ionen ähnliche Werte. Bei 100° sind sie meist schon um 1 Kcal niedriger geworden, wie man z. B. aus der von Johnston [13] angegebenen Temperaturabhängigkeit der Beweglichkeiten bei höheren Temperaturen entnehmen kann. Die Temperaturabhängigkeit der Aktivierungswärme hängt sicher zum Teil mit den Strukturänderungen des Wassers in diesem Temperaturbereich zusammen. Cohen und Bruins [6] haben die Temperaturabhängigkeit der Diffusionskonstanten von Tetrachloräthan in Tetrabromäthan nach einer zuverlässigen Methode untersucht. Sie folgt sehr genau einem exponentiellen Gesetz, aus dem man für die Platzwechselenergie 3,49 Kcal/Mol entnimmt. Aus mehreren unabhängigen Messungen [20, 24, 29] der Diffusion von schwerem in leichtem Wasser, die bei verschiedenen Temperaturen ausgeführt wurden und sich ziemlich gut auf einer Kurve anordnen, kann nach Gleichung (2. 1) die Platzwechselenergie für die Wanderung von HDO in H_2O zu 4 bis 5 Kcal abgeschätzt werden.

3. Thermodiffusion in einer Mischung aus zwei ungeladenen Komponenten

Wir betrachten nun Mischungen zweier ungeladener Teilchensorten vergleichbarer Platzwechselhäufigkeiten im Temperaturgradienten, der stets linear sei. Wir fragen nach der Entmischung der beiden Komponenten in diesem Gradienten. Wie in II werde die Konzentration überall durch die Molenbrüche $\lambda = \frac{n'}{n' + n''}$; $1 - \lambda = \frac{n''}{n' + n''}$ ausgedrückt; n = Anzahl der Teilchen im ccm. Das Ziel ist, den Soretkoeffizienten s der ersten Komponente zu bestimmen ($s \equiv s' = -s''$; vgl. II):

$$s = \frac{1}{\lambda(1-\lambda)} \frac{d\lambda}{dT}. \qquad (3.\ 1)$$

Wie in II betrachtet man hierzu die Konzentrationen n' und n'' auf der kalten (k) und der warmen (w) Seite einer senkrecht zum Temperaturgradienten gedachten Wand, und die zugehörigen Teilchenströme in beiden Richtungen durch diese Wand. Die Entmischung der beiden Komponenten wird durch den „Trennfaktor" S beschrieben. Eine Trennung tritt nur ein, wenn

$$S - 1 = \frac{n'_w/n'_k}{n''_w/n''_k} - 1 \neq 0. \qquad (3.\ 2)$$

Wir schreiben die Teilchenströme, die nach Abschnitt 1b ganz analog den Überlegungen in II gebildet werden, der Vollständigkeit halber noch einmal hin. (Die Pfeile geben die Strömungsrichtung an, wobei links kalt, rechts warm sein soll.)

$$\left.\begin{array}{l} \left.\begin{array}{l} \overrightarrow{S'} = n'_k K' e^{-\frac{q'_H}{kT_k}} e^{-\frac{q'_L}{kT_w}} \\ \overleftarrow{S'} = n'_w K' e^{-\frac{q'_H}{kT_w}} e^{-\frac{q'_L}{kT_k}} \end{array}\right\} \text{erste Teilchensorte} \\ \left.\begin{array}{l} \overrightarrow{S''} = n''_k K'' e^{-\frac{q''_H}{kT_k}} e^{-\frac{q''_L}{kT_w}} \\ \overleftarrow{S''} = n''_w K'' e^{-\frac{q''_H}{kT_w}} e^{-\frac{q''_L}{kT_k}} \end{array}\right\} \text{zweite Teilchensorte} \end{array}\right| \qquad (3.\ 3)$$

Hierin sind die Energien q_H, q_L sowie der Faktor $K = \frac{l\,j_0}{\varkappa}$ (vgl. I und II) als temperaturunabhängig vorausgesetzt. Temperaturabhängigkeit von K in der in Abschnitt 2 angegebenen Form ändert die Resultate nicht.

Bedenkt man, daß im Gleichgewicht

$$\overrightarrow{S'} = \overleftarrow{S'}\,; \qquad \overrightarrow{S''} = \overleftarrow{S''} \qquad (3.\ 4)$$

und setzt ferner $dn' = -dn''$, so erhält man unter Vernachlässigung von Gliedern höherer Ordnung in ähnlicher Weise wie in II die der Gleichung (3. 1) entsprechende Beziehung für den Soretkoeffizienten:

$$\left.\begin{array}{l} s = \frac{n' + n''}{n' n''} \frac{dn'}{dT} = \frac{1}{\lambda(1-\lambda)} \frac{d\lambda}{dT} \\ \quad = -\frac{(q'_H - q'_L) - (q''_H - q''_L)}{kT^2}. \end{array}\right| \qquad (3.\ 5)$$

Um den Anschluß an die Eastmansche Arbeit [7] zu erhalten, setzen wir:

$$q_H - q_L = Q^* \qquad (3.\ 6)$$

und bezeichnen Q^* als molekulare Überführungswärme. Sie bedeutet die beim Platzwechsel transportierte Wärme. Sie kann positiv und negativ sein. Eine negative molekulare Überführungswärme, $q_L > q_H$, bedeutet, daß zur Bildung eines Loches ein größerer Betrag kinetischer Energie als q_H aus der Temperaturenergie der Umgebung in potentielle Energie des Loches umgewandelt werden muß. Das entstandene Loch ermöglicht den Platzwechsel des Teilchens; gleichzeitig wird die zu seiner Bildung

aufgewendete Energie q_L entgegen der Sprungrichtung an die ursprüngliche Ruhelage des Teilchens verschoben, da dort ja ein Loch neu entsteht, und beim Verschwinden des Loches alsbald in kinetische Energie zurückverwandelt. Das springende Teilchen selbst bringt den Betrag q_H an kinetischer Energie mit, der ihm von seiner Umgebung zugeführt wurde, und kompensiert somit einen Teil von q_L, so daß insgesamt der Betrag $q_H - q_L$ an kinetischer Energie mit dem Teilchen den Platz wechselt. Es wird also bei einem Diffusionsprozeß in Flüssigkeiten tatsächlich Wärme von einem Teil des Systems in einen andern überführt, wie dies von Clusius und Waldmann [5] im Gas auch experimentell nachgewiesen wurde[2]).

In Mischungen zweier Teilchensorten, denen die Bedingung konstanter Gesamtmolzahl auferlegt ist, $dn' = -dn''$, tritt eine Trennung im Temperaturgradienten dann ein, wenn die beiden molekularen Überführungswärmen verschieden sind. Ihre Differenzen, d. h. die effektiv überführte Wärme, bestimmt nach Gleichung (3. 5) die Entmischung. Das Teilchen, das die größere molekulare Überführungswärme hat, wandert zur tieferen Temperatur. Lehrreich sind die Extremfälle, in denen entweder die Hemmungsenergien q_H oder die Lochbildungsenergien q_L besonders groß sind. Im ersten Fall ist der Soretkoeffizient, stets bezogen auf das erste Teilchen:

$$s = -\frac{q'_H - q''_H}{kT^2}. \qquad (3.\ 7)$$

Im anderen Fall:

$$s = -\frac{q''_L - q'_L}{kT^2}. \qquad (3.\ 8)$$

Im ersten Fall wird das Teilchen mit der größeren Hemmungsenergie an der kalten Wand angereichert; im zweiten aber das mit der größeren Lochbildungsenergie an der warmen.

Wendet man diese Ergebnisse auf die genauer untersuchte [15] Entmischung von *n*-Hexan (C_6H_{14}) und *n*-Octan (C_8H_{18}) an, $s_{\text{Octan}} \sim -2 \cdot 10^{-3}$, bei der sich das schwerere und größere Octan stets an der kalten Wand des Trennrohrs anreichert, so folgt aus dem Vorzeichen des Effekts — Anwendbarkeit der Theorie vorausgesetzt —, daß jedenfalls nicht das größere Volumen des Octans das Vorzeichen des Effekts bestimmt, sondern daß seine Hemmungsenergie größer als die des Hexans ist und für die Richtung der Thermodiffusion den Ausschlag gibt.

Bei der Trennung von Azeton und Wasser [4] sowie von Äthylalkohol und Wasser [15] wird stets das Wasser an der kalten Wand gefunden [34]. Sieht man von der Möglichkeit von Assoziationen ab, so schließt man folgendes aus dem Vorzeichen des Effekts: Da die großen Moleküle zur warmen Wand wandern, ist entweder ihre Lochbildungsenergie q_L größer als die des Wassers, oder die Hemmungsenergie des Wassers größer als die der anderen. Wahrscheinlich ist beides der Fall. Die Tatsache nämlich, daß ein Wassermolekül mehr Wasserstoffbindungen als Alkohol oder Azeton eingehen kann, spricht für das Überwiegen seiner Hemmungsenergie. Daß die Lochbildungsenergie von Alkohol und Azeton größer als die des Wassers ist, folgt unmittelbar aus der Größe der Moleküle.

4. Soreteffekt und thermoelektrischer Homogeneffekt in verdünnten Elektrolytlösungen

A. Theorie

Über das Verhalten wäßriger Elektrolytlösungen im Temperaturgradienten liegen besonders viele Beobachtungen vor. Es handle sich stets um Elektrolyte großer Verdünnung, so daß die Überlegungen über den Transportvorgang für das einzelne Ion angestellt werden können. Im Temperaturgradienten treten als Folge der thermischen Diffusion der Ionen zwei Effekte auf. Unmittelbar nach Anlegen des Gradienten wird z. B. in einer *KCl*-Lösung eine nicht von den Elektrodenpotentialen herrührende Spannung beobachtet. Ihre Ursache ist, worauf öfter hingewiesen, daß die Anionen und Kationen unabhängig voneinander relativ zum Lösungsmittel entsprechend den Überlegungen des letzten Abschnittes wandern. Da die Wanderungsgeschwindigkeit im allgemeinen für die beiden Ionen verschieden ist, verschieben sich die Ladungen so lange gegeneinander, bis die sich ausbildende elektrische Potentialdifferenz bewirkt, daß die Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen gleich wird. Da schon eine sehr geringe Konzentrationsänderung große Potentialdifferenzen hervorruft, ist dies praktisch unmittelbar nach Anlegen des Temperaturgradienten der Fall. Die zugehörige Potentialdifferenz pro Grad nennt man den thermoelektrischen Homogeneffekt zur Zeit Null: $\frac{dV_0}{dT}$ (vgl. auch [30]). Die Ausbildung des Soreteffektes, d. h. die Konzentrationsverschiebung des *KCl* relativ zum Lösungsmittel, schreitet jedoch weiter fort. Sie hat wiederum eine Veränderung des ursprünglichen thermo-

2) Herr Waldmann teilt uns mit, daß er eine Arbeit vorbereitet, in der diese Verhältnisse in Flüssigkeiten an Hand des kinetischen Modells ausführlicher behandelt werden.

elektrischen Homogeneffektes infolge des sich ausbildenden Diffusionspotentials zur Folge, bis nach Erreichen des Soretgleichgewichts sich ein neuer thermoelektrischer Homogeneffekt $\frac{dV_\infty}{dT}$ einstellt. Er entspricht also dem Zustand, in dem kein Substanztransport im Temperaturgradienten mehr stattfindet. Alle diese Zusammenhänge können auf einfache Weise aus dem kinetischen Modell abgeleitet werden.

Der Gang der Überlegung ist ähnlich wie in II bei den entsprechenden Problemen. Jedes Ion in der Lösung soll nach den Überlegungen des Abschnitts 2b Platzwechsel ausführen können[3]). Um die Gleichgewichtszustände zu erhalten, muß für jedes Ion sein Transport in bezug auf die Gradientrichtung abgeleitet werden. Hierzu können wir uns ohne Einschränkung der Allgemeinheit die Teilchen in zwei senkrecht zur Gradientrichtung liegenden Netzebenen des quasikristallinen Gitters vom mittleren Abstande l ruhend denken, die durch eine Wand getrennt sind, deren Seiten durch die Indizes warm (w) und kalt (k) unterschieden werden. n sei die Konzentration; die beiden Ionen unterscheiden wir durch $'$ und $''$. Dann erhält man für die Ströme der beiden Teilchen (d. h. die Anzahl Teilchen, die in der Sekunde durch die Flächeneinheit der Wand treten, kommend aus Parallelepipeden der Grundfläche 1 cm² und der Höhe l, wenn die Weglänge l für beide Ionen gleich ist), von Kalt nach Warm (→) und umgekehrt (←):

$$\left.\begin{aligned}
\overrightarrow{S'} &= n'_k K' e^{-\frac{q'_H}{kT_k}} e^{-\frac{q'_L}{kT_w}} e^{-\frac{\alpha' z' \varepsilon (V_w - V_k)}{kT_k}} \\
\overleftarrow{S'} &= n'_w K' e^{-\frac{q'_H}{kT_w}} e^{-\frac{q'_L}{kT_k}} e^{+\frac{(1-\alpha') z' \varepsilon (V_w - V_k)}{kT_w}} \\
\overrightarrow{S''} &= n''_k K'' e^{-\frac{q''_H}{kT_k}} e^{-\frac{q''_L}{kT_w}} e^{-\frac{\alpha'' z'' \varepsilon (V_w - V_l)}{kT_k}} \\
\overleftarrow{S''} &= n''_w K'' e^{-\frac{q''_H}{kT_w}} e^{-\frac{q''_L}{kT_k}} e^{+\frac{(1-\alpha'') z'' \varepsilon (V_w - V_k)}{kT_w}}
\end{aligned}\right\} \quad (4.\ 1)$$

V ist das elektrische Potential. α' und α'' haben dieselbe Bedeutung wie in II (vgl. II, Fig. 1); im folgenden wird stets $\alpha' = \alpha'' = 0{,}5$ gesetzt. Wie in Gleichung (3. 3) ist $K = \frac{l j_0}{\varkappa}$; z ist wieder die Wertigkeit der Ionen, + für positive, — für negative, und ε die Elementarladung.

a) Thermoelektrischer Homogeneffekt $\frac{dV_0}{dT}$ unmittelbar nach Anlegen des Temperaturgradienten[4]).

Die unmittelbar nach Anlegen des Temperaturgradienten an die ursprünglich homogene Lösung sich ausbildende Potentialdifferenz bewirkt, daß beide Ionen gleich schnell wandern. Dann muß nach Gleichung (4. 1) offenbar gelten:

$$\overrightarrow{S'} - \overleftarrow{S'} = \overrightarrow{S''} - \overleftarrow{S''}. \quad (4.\ 2)$$

Hieraus folgt unter der Voraussetzung, daß sich die Konzentrationsverhältnisse praktisch noch nicht geändert haben, in der üblichen Näherung:

$$\left.\begin{aligned}
\frac{dV_0}{dT} &= -\frac{p'(q'_H - q'_L) - p''(q''_H - q''_L)}{(p'z' - p''z'')\varepsilon T} \\
&= -\frac{\mathfrak{n}'(q'_H - q'_L) - \mathfrak{n}''(q''_H - q''_L)}{\varepsilon T}
\end{aligned}\right| \quad (4.\ 3)$$

mit

$$p = K e^{-\frac{q_H + q_L}{kT}} = \frac{l j}{\varkappa}. \quad (4.\ 4)$$

Man sieht an Hand von Gleichung (2. 6) und (2. 8) sofort, daß die Größen

$$\frac{p'}{p'z' - p''z''} = \mathfrak{n}'; \quad \frac{p''}{p'z' - p''z''} = \mathfrak{n}'' \quad (4.\ 5)$$

nichts anders als die sog. „Überführungsverhältnisse" der Ionen sind. Setzen wir außerdem wieder für die molekulare Überführungswärme

$$q_H - q_L = Q^*,$$

so wird

$$\frac{dV_0}{dT} = -\frac{\mathfrak{n}' Q'^* - \mathfrak{n}'' Q''^*}{\varepsilon T}. \quad (4.\ 6)$$

Diese Beziehung ist identisch mit der schon von Wagner [30] für diesen Fall aus thermodynamischen Überlegungen abgeleiteten, nur daß hier die Überführungswärmen Q^* eine definierte kinetische Bedeutung haben.

b) Ausbildung des Soretgleichgewichts und des zugehörigen Homogeneffekts $\frac{dV_\infty}{dT}$.

Das Soretgleichgewicht ist erreicht, wenn die einzelnen Teilströme der Gleichung (4. 1) gleich geworden sind:

$$\overrightarrow{S'} = \overleftarrow{S'}; \quad \overrightarrow{S''} = \overleftarrow{S''}. \quad (4.\ 7)$$

3) Platzwechsel nach dem in Abschnitt 2a erläuterten Mechanismus führen zu denselben Resultaten. Hier muß die Teilnahme der Lösungsmittelmoleküle beim Umklappen in den Ansätzen berücksichtigt werden, doch heben sich die entsprechenden Glieder aus den Resultaten in erster Näherung heraus.

4) Die nicht sehr glückliche Bezeichnung „thermoelektrischer Homogeneffekt" für $\frac{dV_0}{dT}$ und $\frac{dV_\infty}{dT}$ wird in dieser Arbeit beibehalten; ein besserer Name wäre wohl „Thermodiffusionspotential" in Analogie zum isothermen Diffusionspotential.

Aus diesen beiden Gleichungen folgt unmittelbar für die beiden Soretkoeffizienten im Gleichgewicht:

$$\left.\begin{aligned} \frac{1}{n'}\frac{dn'}{dT} &= -\frac{q'_H - q'_L}{kT^2} - \frac{z'\varepsilon}{kT}\frac{dV_\infty}{dT} \\ \frac{1}{n''}\frac{dn''}{dT} &= -\frac{q''_H - q''_L}{kT^2} - \frac{z''\varepsilon}{kT}\frac{dV_\infty}{dT}. \end{aligned}\right\} \quad (4.\ 8)$$

Die Soretkoeffizienten der beiden Teilchensorten müssen gleich sein, da diese sich – bis auf den Homogeneffekt, nicht entmischen können. Man erhält also durch Elimination von $\frac{dV_\infty}{dT}$ bzw. $\frac{1}{n}\frac{dn}{dT}$ für den Soretkoeffizienten des Salzes im Lösungsmittel:

$$s = \frac{1}{n}\frac{dn}{dT} = \frac{z''(q'_H - q'_L) - z'(q''_H - q''_L)}{(z' - z'')kT^2} \quad (4.\ 9)$$

und für den Homogeneffekt:

$$\frac{dV_\infty}{dT} = -\frac{(q'_H - q'_L) - (q''_H - q''_L)}{(z' - z'')\varepsilon T} \quad (4.\ 10)$$

Für ein-einwertige Elektrolyte ($z' = 1$; $z'' = -1$) geht dies in die einleuchtenden Beziehungen über:

$$\frac{1}{n}\frac{dn}{dT} = -\frac{(q'_H - q'_L) + (q''_H - q''_L)}{2kT^2} \quad (4.\ 11)$$

$$\frac{dV_\infty}{dT} = -\frac{(q'_H - q'_L) - (q''_H - q''_L)}{2\varepsilon T}. \quad (4.\ 12)$$

Die Ausdrücke stimmen wiederum formal mit den thermodynamischen Beziehungen von Wagner völlig überein. Der Soretkoeffizient eines Elektrolyten ergibt sich als das arithmetische Mittel von Größen, die den einzelnen Ionen zukommen. Im Soretkoeffizienten kommt die Summe, im Homogeneffekt die Differenz der Überführungswärmen vor, so daß bei gleichzeitiger Kenntnis die Möglichkeit besteht, die Überführungswärme einzelner Ionen zu bestimmen. Aus ihnen könnte, wenn aus der Temperaturabhängigkeit eines gewöhnlichen Wanderungsvorgangs auch die Summe $q_H + q_L$ bekannt ist, auf die Hemmungsenergie q_H und die Lochbildungsenergie q_L selbst geschlossen werden. $\frac{dV_\infty}{dT}$ unterscheidet sich von $\frac{dV_0}{dT}$ durch das Fehlen der Faktoren n. Dies ist ein Ausdruck dafür, daß im Soretgleichgewicht kein Materialtransport mehr die Verhältnisse beeinflußt. (Vgl. auch die Bemerkungen bei Wagner [30], besonders S. 663 und 664.)

c) Allgemeine Beziehung zwischen Konzentrationsgradient $\frac{1}{n}\frac{dn}{dT}$ und Homogeneffekt $\frac{dV}{dT}$.

Aus der Bedingung (4. 2) kann auch eine allgemeine Beziehung für Nichtgleichgewichtszustände zwischen $\frac{dV}{dT}$ und dem jeweiligen Konzentrationsgradienten abgeleitet werden, von welcher Gleichung (4. 3) einen Sonderfall für unveränderte Ausgangskonzentrationen im ganzen System darstellt. Bei einem beliebigen Konzentrationsgradienten $\frac{1}{n}\frac{dn}{dT}$ ist dann:

$$\frac{dV}{dT} = -\frac{p'(q'_H - q'_L) - p''(q''_H - q''_L) + \frac{1}{n}\frac{dn}{dT}(p' - p'')kT^2}{(p'z' - p''z'')\varepsilon T} \quad (4.\ 13)$$

Alle Größen haben ihre bisherige Bedeutung. Setzt man für $\frac{1}{n}\frac{dn}{dT}$ Null bzw. den Wert aus Gleichung (4. 9) ein, so erhält man als Grenzfälle die Gleichung (4. 3) für $\frac{dV_0}{dT}$ bzw. die Gleichung (4. 10) für $\frac{dV_\infty}{dT}$.

B. Über die bisher möglichen Schlüsse aus den Experimenten

Soreteffekt und thermoelektrischer Homogeneffekt von Elektrolytlösungen sind öfter untersucht worden.

Von den älteren Messungen des Soreteffektes seien die von Chipman [3], die auffällig niedrige Werte ergaben, genannt. Neuere, wahrscheinlich zuverlässige Messungen rühren von Tanner [27] her. Die Verfasser [12] selbst haben mittels des Clusiusschen Trennrohres Soretkoeffizienten ermittelt, die noch größer sind als die von Tanner. Es ist schwierig zu beurteilen, welches die Ursachen für die Unterschiede bei den verschiedenen Autoren sind. Unsere eigenen Messungen enthalten gewisse Unsicherheiten infolge der Mittelungen über den Temperaturgradienten, die für einige physikalische Konstanten bei der Auswertung der Trennrohrmessungen notwendig sind.

Aus diesen Messungen kann an Hand der Gleichung (4. 9) die Summe der molekularen Überführungswärmen von Anionen und Kationen berechnet werden. Im ganzen zeigen die

Resultate wenig Regelmäßigkeiten, was nun nicht mehr verwunderlich ist. Eine eingehende Diskussion im Zusammenhang mit anderen Ionendaten dürfte erst für die Überführungswärmen der einzelnen Ionen selbst lohnend sein.

Lediglich auf einige Besonderheiten bei den Alkalichloriden sei hingewiesen. Alle Autoren finden hier einen mehr oder weniger deutlichen Gang des Soretkoeffizienten mit dem Alkaliion. Beginnend mit $LiCl$, dessen Soretkoeffizient übereinstimmend verschwindend klein gefunden wird, erfolgt mit wachsendem Atomgewicht des Alkaliions eine zunehmende Anreicherung bei der tieferen Temperatur. Die Überführungswärme $q_H - q_L$ muß also nach Gleichung (4. 9) mit einem Minimum bei Li^+ beginnen und bei Na^+, K^+ ... anwachsen (vgl. Hiby und Wirtz [12], Tabelle II). Andererseits ist bekannt, daß die gewöhnliche Wanderungsgeschwindigkeit bzw. Beweglichkeit des Li^+-Ions die kleinste, der zugehörige Temperaturkoeffizient der größte unter den Alkalien ist. Hieraus folgt nach Gleichung (2. 9), daß die Summe $q_H + q_L$ für Li^+ ein Maximum ist. (Dem entspricht in der hydrodynamischen Theorie, daß Li^+ einen besonders großen Stokesschen Ionenradius hat.) Aus der Tatsache, daß bei Lithium $q_H - q_L$ ein Minimum, $q_H + q_L$ ein Maximum ist, folgt, daß q_L bei Lithium besonders groß sein muß. Wie ist dies zu verstehen?

Macht man, wie dies z. B. Polissar [22] auf Grund des kinetischen Modells tut, die besonders einfache Annahme, daß die Ionen ohne ihre Hydrathülle ihren Platz wechseln, so sollte q_L, falls es wirklich ein Maß für die Größe der Teilchen ist, bei den höheren Alkalien größer werden, da die Ionenradien wachsen. Da dies nicht den Beobachtungen entspricht, müssen wir folgern, daß die Hydrathülle festhaftet, wofür auch unabhängige experimentelle Argumente sprechen (Ulich [29a]). Wir führen also die geringe Beweglichkeit des Li^+ darauf zurück, daß es die größte Hydrathülle und damit auch die größte Lochbildungsenergie besitzt, und nähern uns damit wieder den Folgerungen aus der hydrodynamischen Theorie der Beweglichkeit. Auf diese Weise läßt sich das Verhalten der Alkalien im Temperaturgradienten auch mit Hilfe des kinetischen Modells erklären.

Die ersten, einfachen Annahmen dieses Modells sind also dahin zu ergänzen, daß offenbar in Flüssigkeiten manche Ionen beim Platzwechsel ihre Hydrathülle mitnehmen können. Dafür kann der Grundsatz gewahrt bleiben, daß q_L mit der Größe des Ions zusammenhängt.

Der thermoelektrische Homogeneffekt ist u. a. von Podzus [21] und Richards [23] untersucht worden. Podzus verwendet zwei verschiedene Thermoketten. Bei der einen

(A): $\text{Elektrode} \underset{T_1}{|} \text{Lösung I} \underset{T_1}{|} \text{Lösung II} \underset{T_2}{|} \text{Lösung I} \underset{T_1}{|} \text{Elektrode}$

besteht die Thermokraft $\frac{dE}{dT}$, gemessen zwischen den Elektroden unmittelbar nach Anlegen des Temperaturgradienten $\left(\frac{dE}{dT} > 0\text{, wenn } E_{\text{rechts}} > E_{\text{links}} \text{ bei } T_2 > T_1\right)$ aus der Differenz der beiden Homogeneffekte in den Lösungen I und II, vermehrt um den Temperaturkoeffizienten des Diffusionspotentials an den Grenzen zwischen I und II. Da man letzteren rechnerisch eliminieren kann, gilt für den beobachteten Homogeneffekt:

$$\frac{dV}{dT} = \left(\frac{dV}{dT}\right)_{\text{II}} - \left(\frac{dV}{dT}\right)_{\text{I}} \qquad (4.\ 14)$$

$\left(\frac{dV}{dT}\right)_{\text{II, I}}$ gehorchen der Gleichung (4. 3).

Bei der anderen Anordnung, die sowohl von Podzus als auch von Richards verwendet wurde:

(B): $\text{Elektrode} \underset{T_1}{|} \text{Lösung} \underset{T_2}{|} \text{Elektrode}$,

sind die Elektroden auf verschiedenen Temperaturen. Hier besteht die Thermokraft außer aus dem Homogeneffekt in der Lösung auch aus dem unbekannten Temperaturkoeffizienten des unbekannten absoluten Elektrodenpotentials. Dies verhindert, daß aus Messungen an Ketten des Typs B die reinen Homogeneffekte der Lösungen abgeleitet werden können, und dies hat wiederum zur Folge, daß es zur Zeit unmöglich ist, aus diesen Messungen zusammen mit denen des Soreteffekts mittels Gleichung (4. 9) und (4. 10) die Überführungswärmen einzelner Ionen zu berechnen. Aus den Messungen der beiden Autoren läßt sich lediglich mit Bestimmtheit ablesen, daß die Homogeneffekte im allgemeinen mindestens von der Größenordnung einiger Zehntel Millivolt sein müssen. Um derartige Beträge ändert sich nämlich die Thermokraft der Ketten B bei Auswechslung des Elektrolyten.

Diese Sachlage hat Eastman [7] veranlaßt, den Messungen von Podzus an den Ketten vom Typ A eingehendere Betrachtungen zu widmen. Hier kompensieren sich die störenden Elektrodenpotentiale gerade. Bestehen in den Thermo-

ketten A die Lösungen I und II aus denselben Elektrolyten verschiedener Konzentration, so verschwindet der thermoelektrische Homogeneffekt innerhalb der Meßfehler, woraus folgt, daß in Gleichung (4. 14) die beiden Glieder gleich sind. Der thermoelektrische Homogeneffekt ist also in erster Näherung konzentrationsunabhängig. In Übereinstimmung mit der kinetischen Theorie soll in der Tat die Konzentration die Thermodiffusion nur indirekt, z. B. durch Einwirkung auf q_H und q_L beeinflussen. Dagegen beobachtet Podzus endliche Homogeneffekte, wenn I und II zwei verschiedene Elektrolyte gleicher Konzentration sind, z. B. $I = LiCl$, 0,02 molar und $II = KCl$, 0,02 molar. Hier ist

$$\frac{dV}{dT} = \left(\frac{dV}{dT}\right)_{KCl} - \left(\frac{dV}{dT}\right)_{LiCl} = 0{,}25 \cdot 10^{-4}\ \text{Volt/Grad}.$$

Da unmittelbar nach Anlegen des Temperaturgradienten gemessen wurde, gibt in diesem Fall Gleichung (4. 3) die Beziehung zwischen $\left(\frac{dV}{dT}\right)_{I,II}$ und den Überführungswärmen an. Unter Zugrundelegung der bekannten Überführungszahlen ergibt sich aus Gleichung (4. 3) folgende Gleichung:

$$\frac{dV}{dT}\varepsilon T = 173\ \text{cal} = -0{,}338\,(q_H - q_L)^{Li^+} + 0{,}496\,(q_H - q_L)^{K^+} + 0{,}158\,(q_H - q_L)^{Cl^-}.$$

Eastman hat für eine Reihe von Elektrolytpaaren genau dieselben Beziehungen zwischen Homogeneffekt und seinen thermodynamisch definierten Überführungswärmen bzw. Überführungsentropien aus den Messungen von Podzus abgeleitet, und mußte ebenfalls feststellen, daß damit auch unter Zuhilfenahme von Soretkoeffizienten die molekularen Überführungswärmen einzeln noch nicht erhalten werden können. Man befindet sich also hier in einer ähnlichen Lage wie bei den absoluten Elektrodenpotentialen, von denen zwar Kombinationen bekannt sind, deren absolute Größe aber bis heute nicht bestimmt werden konnte.

Um weiter zu kommen, hat Eastman bekanntlich einige Hypothesen über die absolute Größe der Überführungswärmen einzelner Ionen gemacht, von denen die wichtigste ist, daß Überführungswärmen nicht negativ sein sollen. Damit folgt aus dem verschwindenden Soreteffekt von $LiCl$, daß auch die molekularen Überführungswärmen von Li^+ und Cl^- selbst verschwinden müßten. Hiermit kann man dann aus den Podzusschen Messungen an Ketten vom Typ A Absolutwerte der Einzelüberführungswärme ableiten. (Eastman selbst gibt Überführungsentropien $S^* = \frac{Q^*}{T}$ an.) Da die kinetische Theorie gerade die Möglichkeit negativer Überführungswärmen plausibel macht, scheinen uns die Hypothesen Eastmans heute nicht die einzig möglichen zu sein. So ist es vom Standpunkt der kinetischen Theorie möglich, daß der Soretkoeffizient von $LiCl$ deshalb verschwindet, weil die molekularen Überführungswärmen entgegengesetzt gleich sind:

$$(q_H - q_L)^{Cl^-} = -(q_H - q_L)^{Li^+}.$$

Die Ursache hierfür könnte sein, daß bei Li^+ – z. B. wegen seiner großen Hydrathülle – die Lochbildungsenergie q_L überwiegt, während umgekehrt bei Cl^- die Hemmungsenergie q_H die bestimmende Größe ist. Zum ganzen Verhalten der Elektrolytlösungen bei Podzus würde auch diese Vorstellung passen. Infolge der elektrischen Unsymmetrie der umgebenden Wassermoleküle könnte man verstehen, daß auch andere Anionen positive und andere Kationen negative Überführungswärmen besitzen. Doch kann über diese für die Kenntnis der Wanderungsvorgänge der Ionen wichtigen Fragen erst dann eine verbindliche Antwort erhalten werden, wenn man einmal die Temperaturabhängigkeit der Elektrodenpotentiale in den Ketten B kennt, und dann direkt die Differenz der Überführungswärme aus den Messungen berechnet.

Eastman hat im Anschluß an seine Überlegungen mit Hilfe der Richardsschen Messungen bekanntlich auch zum erstenmal eine Abschätzung der partiellen molaren Entropie des Cl^--Ions in wäßrigen Lösungen durchgeführt, die bis heute die Grundlage aller Bestimmungen absoluter Ionenentropien darstellt [17, 18, 30]. Auch diese Bestimmung ist nach dem eben Gesagten mit den Unsicherheiten der Eastmanschen Hypothesen behaftet. Der aus der Eastmanschen Abschätzung folgende Wert für Cl^-: $S = 18{,}6$ cal/Grad, würde, falls wirklich $(q_H - q_L)^{Cl^-} = -(q_H - q_L)^{Li^+} > 0$, merklich kleiner werden können. Die große Bedeutung, die gerade auch der Kenntnis der Einzelentropien von Ionen zukäme, läßt, wie an manchen anderen Stellen der physikalischen Chemie, die Unkenntnis der absoluten Elektrodenpotentiale und ihrer Temperaturabhängigkeit besonders schmerzlich empfinden.

5. Isotopeneffekte

Bei der Trennung von Isotopen durch Thermodiffusion hat man zwei praktisch wichtige Fälle zu unterscheiden, je nachdem, ob es sich um ein binäres Gemisch isotoper Teilchen

(z. B. Mischung von HDO und H_2O), oder um die (verdünnte) Lösung einer isotopen Mischung (z. B. eines Salzes) in einem neutralen Lösungsmittel handelt. Für den ersten Fall gelten die Überlegungen des Abschnitts 3, die Theorie muß also den Isotopeneffekt des Ausdrucks $(q'_H - q'_L) - (q''_H - q''_L)$, wo sich $'$ und $''$ auf die beiden Isotopen beziehen, untersuchen. Im zweiten dient als Maß für die Trennung ebenfalls ein Trennfaktor wie in Gleichung (3. 2):

$$S = \frac{(n'/n'')_T}{(n'/n'')_{T+dT}}. \qquad (5.\ 1)$$

Eine Trennung tritt nur ein, wenn $S - 1 \neq 0$. Man überlegt leicht, daß auch in diesem Fall ist:

$$S - 1 = -\frac{(q'_H - q'_L) - (q''_H - q''_L)}{kT^2} dT. \qquad (5,\ 2)$$

Hier beziehen sich die molekularen Überführungswärmen auf den Platzwechsel im Lösungsmittel. Man muß hierbei bedenken, daß $S - 1 = 0$ sein kann, auch wenn die gelöste Isotopenmischung selbst relativ zum Lösungsmittel eine starke Konzentrationsverschiebung erfährt (vgl. hierzu [12]), d. h. n'_T/n'_{T+dT} von 1 sehr verschieden ist. Tragen die beiden gelösten Isotopen gleiche Ladung im entgegengesetzt geladenen Lösungsmittel – denken wir z. B. an die Cu^+-Isotopen im α-CuJ (vgl. II) –, so fällt diese letzte Komplikation fort, da die Bedingung der elektrischen Neutralität eine Trennung der Anionen und Kationen praktisch verhindert.

In allen Fällen wird also der Isotopeneffekt durch den der Hemmungsenergien und den der Lochbildungsenergien verursacht, und man hat die Frage zu beantworten, wie sich diese beiden Größen für Isotope unterscheiden. Wir behandeln im folgenden nur einen speziellen Fall, an den einige qualitative Bemerkungen angeschlossen werden. Die allgemeine Beantwortung der Frage wäre eine wichtige Aufgabe der Theorie.

a) Hemmungsenergie und Isotopeneffekt der Nullpunktsschwingung

Im Anschluß an frühere Überlegungen [31] betrachten wir den Fall, daß die Lochbildungsenergie beider Isotopen gleich sei. Dann kommt es auf die Bestimmung der Differenz $q'_H - q''_H$ an. Diese ist dann möglich, wenn die isotopen Teilchen im Sinne des quasikristallinen Modells als nicht angeregte Oszillatoren der Frequenzen ν' und ν'' aufgefaßt werden können, d. h. daß ihre Anregung zum Platzwechsel vom Nullpunktsniveau der Schwingung aus erfolgt. Die Bedingung hierfür ist, daß die Nullpunktsenergie $\frac{h\nu}{2} > kT$. (Der Oszillator sei harmonisch!) Ist die Hemmungsenergie q_H durch die für beide Isotopen als gleich anzunehmende Höhe $q_0 \gg kT$ des Potentialwalls, der die Ruhelage umgibt, gegeben, so erhält man:

$$\left.\begin{aligned} q'_H = q_0 - \frac{h\nu'}{2}; \quad q''_H = q_0 - \frac{h\nu''}{2}; \\ q'_H - q''_H = \frac{h}{2}(\nu'' - \nu'). \end{aligned}\right\} \qquad (5.\ 3)$$

Da beim harmonischen Oszillator

$$\nu = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{K}{m}}, \qquad (5.\ 4)$$

wo K die Kraftkonstante und m die Masse (im allgemeinen die reduzierte Masse) bedeuten, so folgt:

$$q'_H - q''_H = \frac{h\nu'}{2}\left(\sqrt{\frac{m'}{m''}} - 1\right). \qquad (5.\ 5)$$

Damit ist in diesem Fall der Isotopeneffekt bestimmt. Ist $m' > m''$, so erfolgt die Anreicherung von m' an der kalten Wand bzw. am unteren Ende eines Clusiusschen Trennrohrs. Außer von der Wurzel aus dem Massenverhältnis hängt die Trennung von der Nullpunktsenergie $\frac{h\nu}{2}$ ab, die ebenfalls $\frac{1}{\sqrt{m'}}$ proportional ist, so daß der Isotopeneffekt bei schweren Elementen noch stärker als mit der Wurzel aus der Masse abnimmt, im Gegensatz zur gewöhnlichen Diffusion, bei welcher er stets proportional $\sqrt{\frac{m'}{m''}}$ ist [31].

b) Isotopeneffekt der Lochbildungsenergie

Handelt es sich um die Trennung isotoper Atome oder unhydratisierter Ionen, so kann man mit Sicherheit sagen, daß ihre Größe keinen Isotopeneffekt besitzt. Dennoch könnten sich q'_L und q''_L unterscheiden, da ja „Lochbildungsenergie" nur eine plausible Abkürzung für die am Ende des Platzwechselweges aufzubringende Aktivierungsenergie war. Doch kann von dieser Möglichkeit wohl abgesehen werden.

Bei der Trennung von isotopen Molekülen, z. B. von HDO und H_2O, kann die Größe auf verschiedene Weise durch die Masse eines der Atome beeinflußt werden. Die Masse verändert die Amplitude der inneren Schwingungen, auch der Nullpunktsschwingungen; das schwerere Molekül sollte infolgedessen kleiner sein[5]. Außer-

[5] Das spezifische Volumen des schweren Eises ist kleiner als das des leichten! Daß das spezifische Volumen des schweren Wassers größer als das des leichten ist, hängt mit seiner anderen Struktur zusammen.

dem könnte z. B. im Fall des Wassers der Polymerisationszustand der beiden Moleküle verschieden sein; das schwere Molekül sollte seinen Nachbarn etwas stärker an sich binden. Dies sollte q_L dann beeinflussen, wenn ein Wassermolekül mit seiner Hydrathülle den Platz wechselt. Wir wollen sehen, ob aus den Experimenten etwas zu diesen Fragen gewonnen werden kann.

c) Diskussion der Trennung von $H_2O - HDO$ und von $C_6H_6 - C_6D_6$ [32]

Die Soretkoeffizienten dieser beiden Isotopenmischungen sind kürzlich von Korsching [16] mit Hilfe des Clusiusschen Trennrohrs bestimmt worden. Er fand für den Soretkoeffizienten von HDO in H_2O: $s_{HDO} \sim -5 \cdot 10^{-5}$ und entsprechend für C_6D_6 in C_6H_6: $s_{C_6D_6} \sim -7 \cdot 10^{-4}$. An den beiden Werten fällt auf, daß sie sich um mehr als eine Größenordnung unterscheiden, was mit den in Abschnitt 5a entwickelten Vorstellungen von vornherein schlecht zu verstehen ist. Dennoch seien die in Abschnitt 5a erhaltenen Ergebnisse hier angewendet. Es wird dementsprechend angenommen, daß $q'_L - q''_L = 0$ in beiden Fällen.

Zunächst werde geprüft, ob die Bedingung $\frac{h\nu}{2} > kT$ erfüllt ist. Die Schwingungsfrequenz des H_2O im Flüssigkeitsgitter ist nach Magat [19] $\nu = 4{,}5 \cdot 10^{12}\ \mathrm{sec}^{-1}$. Damit wird bei den Versuchstemperaturen $\frac{h\nu}{2}$ schon von der Größenordnung kT. Für C_6H_6 ist ν nicht bekannt; nimmt man es zu etwa $1{,}5 \cdot 10^{-12}\ \mathrm{sec}^{-1}$ an, so wird $h\nu < kT$. Die Anregung erfolgt also schon nicht mehr vom Nullpunktsniveau aus, so daß man einen Isotopeneffekt nicht mehr erhalten sollte. Rechnet man dennoch mit Gleichung (5.5), so bekommt man gewissermaßen als Höchstwerte des nach der kinetischen Theorie zu erwartenden Isotopeneffekts für Wasser:

$$s_{HDO} \sim -2 \cdot 10^{-5}$$

und für Benzol

$$s_{C_6D_6} \sim -1 \cdot 10^{-5}.$$

Während bei Wasser die Größenordnung des theoretischen Wertes den des experimentellen noch einigermaßen erreicht, ist er bei Benzol um mehr als eine Größenordnung zu klein. Sollte das Wasser mit Hydrathülle wandern, so müßte nach der kinetischen Theorie auch s_{HDO} kleiner ausfallen. Insgesamt ist es also wahrscheinlich, daß die beobachteten Isotopeneffekte überhaupt nicht von den Nullpunktsenergiedifferenzen der äußeren Schwingungen herrühren, daß die beobachtete Isotopentrennung vielmehr ihre Ursache in Unterschieden der nicht berücksichtigten Lochbildungsenergien q_L hat. So, wie wir bisher das Modell aufgefaßt haben, heißt dies, daß der Isotopeneffekt eine Folge der verschiedenen Größe der isotopen Moleküle ist. Aus dem Vorzeichen der gefundenen Trennung (nämlich Anreicherung der schweren Moleküle am kalten Ende) folgt, daß das q_L der Deuteromoleküle das kleinere ist. Wir schließen hieraus, daß dies eine Folge der kleineren Schwingungsamplitude der Deuteromoleküle ist, und daß die Moleküle ohne Hydrathülle ihren Platz wechseln.

Man kann demnach die Ergebnisse von Korsching als Angaben über die Differenz der Lochbildungsenergien der isotopen Moleküle ansehen. Nach allem, was man heute weiß, sollte diese Differenz für Moleküle, die sich durch andere Isotope als die des Wasserstoffs unterscheiden, kaum noch merklich von Null verschieden sein. Die Isotopentrennung in Flüssigkeiten durch Thermodiffusion erscheint danach zur Zeit wenig hoffnungsvoll.

Zusammenfassung

Die thermische Diffusion wird in einem quasikristallinen Modell für die Platzwechselvorgänge in Flüssigkeiten untersucht. Im 1. und 2. Abschnitt werden das Modell und die isothermen Wanderungsvorgänge (Diffusion und Ionenbeweglichkeit) erläutert. Die Aktivierungsenergie für den Platzwechsel wird in zwei Anteile aufgeteilt, in die Hemmungsenergie q_H, die in der Ruhelage vor dem Sprung aufzubringen ist, und in die Lochbildungsenergie q_L, die in der neuen Ruhelage zur Verfügung stehen muß und von der Größe des Teilchens abhängen soll. Diese sehr schematische und der Wirklichkeit wahrscheinlich nur sehr unvollkommen gerecht werdende Spaltung der Aktivierungsenergie in zwei Anteile ist nützlich, um die Besonderheiten der Thermodiffusion zu erläutern. Die beiden Energieanteile beeinflussen nämlich den Soreteffekt mit entgegengesetztem Vorzeichen (Abschnitt 3), und man hat in ihnen nunmehr zwei Parameter in der Theorie, mit deren Hilfe man dem komplizierten Verhalten des Effekts besser gerecht werden kann, als mit der in der ersten Arbeit I allein berücksichtigten Hemmungsenergie q_H. Die Differenz $q_H - q_L$ ist in diesem Modell identisch mit der Eastmanschen Überführungswärme Q^*, die auf diese Weise eine kinetische Deutung erfährt. Die Resultate werden durch eine einfache Betrachtung der in einem Temperaturgradienten auftretenden Teilchenströme abgeleitet, die zu einem Ausdruck

für den Soretkoeffizienten führt. Die Ausdehnung dieser Überlegungen auf verdünnte Elektrolytlösungen (Abschnitt 4) liefert außer dem Soretkoeffizienten auch die thermoelektrischen Homogeneffekte, d. h. Potentialdifferenzen, wie sie bei der Wanderung von geladenen Teilchen, also auch bei der Thermodiffusion, stets auftreten, und die den Diffusionspotentialen verwandt sind. Das Ziel der Arbeit wurde hauptsächlich darin gesehen, an dem gewählten Modell die Gesamtheit der Vorgänge im Temperaturgradienten systematisch durchzusprechen, um sich eine anschaulichere Vorstellung als bisher von ihnen zu verschaffen. Die abgeleiteten Gesetze besitzen genau dieselbe Form wie die von Wagner aus der thermodynamischen Theorie abgeleiteten.

Die Diskussion von Experimenten ist bei den Elektrolyten nicht in vollem Umfang möglich, da im Experiment die Homogeneffekte stets zusammen mit unbekannten Temperaturkoeffizienten von Elektrodenpotentialen auftreten. Die Soreteffekte der Alkalien zeigen eine Anomalie, die bisher unverständlich war, mit Hilfe der Theorie jedoch in Zusammenhang mit den bekannten Beweglichkeitsanomalien der Alkalien (bzw. Anomalien ihrer Stokesschen Ionenradien) gebracht und qualitativ verstanden werden kann. Die Theorie erklärt ferner, weshalb in Flüssigkeitsmischungen (z. B. Alkohol-Wasser-Mischungen) die größeren und schwereren Moleküle gelegentlich zur warmen Wand wandern können. Den Abschluß bildet eine Diskussion der Isotopeneffekte von Soretkoeffizienten, aus der gefolgert wird, daß die Größe und nicht z. B. Nullpunktsenergiedifferenzen äußerer Schwingungen für die bisher beobachteten Isotopentrennungen verantwortlich sind.

Obwohl es sich in der vorliegenden Arbeit um eine elementare und oft unter groben Voraussetzungen abgeleitete Theorie handelt, dürfte sie doch der Wirklichkeit qualitativ ziemlich gut gerecht werden. Sie unterscheidet sich in dieser Hinsicht von den Theorien der Thermodiffusion im Gas. Hier führt trotz mehrfacher Versuche nur die strenge Theorie zum Ziel. Dies hat seinen Grund wohl in der Natur der Aggregatzustände selbst. Man besitzt bisher zwar keine allgemeine strenge Molekulartheorie des flüssigen Zustandes, doch sind die Modelle, die für die einzelnen Erscheinungen gemacht werden können — man denke z. B. an die Debye-Hückelsche Theorie der Elektrolyte —, oft erstaunlich vollkommen.

Herrn Prof. Heisenberg danken wir herzlich für Rat und Kritik.

Literaturverzeichnis

1) J. D. Bernal, Trans. Far. Soc. **33**, 37, 1937.
2) R. S. Bradley, Trans. Far. Soc. **33**, 1185, 1937.
3) J. Chipman, Journ. Amer. Chem. Soc. **48**, 2577, 1926.
4) K. Clusius und G. Dickel, Naturwiss. **27**, 148, 1939.
5) K. Clusius und L. Waldmann, Naturwiss. **30**, 711, 1942.
6) E. Cohen und H. R. Bruins, Zeitschr. physik. Chem. **103**, 404, 1923.
7) E. D. Eastman, Journ. Amer. Chem. Soc. **48**, 1482, 1926; **50**, 283, 292, 1928.
8) H. Eyring, J. chem. Phys. **4**, 283, 1936.
9) R. H. Fowler und N. B. Slater, Trans. Far. Soc. **34**, 81, 1938.
10) J. Frenkel, Zeitschr. f. Phys. **35**, 652, 1926.
11) J. J. Hermans, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **58**, 917, 1939.
12) J. W. Hiby und K. Wirtz, Physik. Zeitschr. **41**, 77, 1940.
13) Johnston, J. Amer. Chem. Soc. **31**, 1015, 1909.
14) W. Jost, Zeitschr. physik. Chem. (A) **169**, 129, 1934.
15) H. Korsching und K. Wirtz, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **73**, 249, 1940.
16) H. Korsching, Naturwiss. **31**, 348, 1943.
17) G. Kortüm, Elektrolytlösungen. Leipzig 1941, S. 50.
18) E. Lange und Th. Hesse, Zeitschr. Elektrochem. **39**, 374, 1933.
19) M. Magat, Trans. Far. Soc. **33**, 114, 1937.
20) W. J. C. Orr und J. A. V. Butler, J. Chem. Soc. 1273, 1935.
21) E. Podzus, Ann. d. Phys. **27**, 859, 1908.
22) M. J. Polissar, Journ. chem. Phys. **6**, 833, 1938.
23) Th. W. Richards, Zeitschr. phys. Chem. **24**, 39, 1897.
24) H. Rögener, Zeitschr. Elektrochem. **47**, 164, 1941.
25) W. Seith, Diffusion in Metallen. Berlin 1939.
26) A. Smekal, Zeitschr. Elektrochem. **34**, 472, 1928.
27) C. C. Tanner, Trans. Far. Soc. **23**, 75, 1927.
28) H. S. Taylor, Journ. chem. Phys. **6**, 331, 1938.
29) M. Temkin, Nature **136**, 552, 1935.
29a) H. Ulich, Hand- und Jahrbuch der chem. Physik. Bd. 6, Abschn. II/B; Angew. Chemie **49**, 282, 1936; Zeitschr. phys. Chem (A) **168**, 141, 1934.
30) C. Wagner, Ann. d. Phys. **3**, 629, 1929; **6**, 370, 1930.
31) K. Wirtz, Ann. d. Phys. **36**, 295, 1939; Naturwiss. **27**, 369, 1939 (im Text mit I bezeichnet).
32) K. Wirtz, Naturwiss. **31**, 349, 1943.
33) K. Wirtz, Physik. Zeitschr. **44**, 221, 1943 (im Text mit II bezeichnet).
34) K. Wirtz, Naturwiss. **31**, 416, 1943.

Berlin-Dahlem, Max-Planck-Institut der Kaiser-Wilhelm-Gesellschaft, den 24. Juli 1943.

(Eingegangen 26. Juli 1943)

Berechnung von Lichtbögen aus der Elenbaas-Hellerschen Differentialgleichung

Von W. Weizel und G. Schmitz

Man ist heute ziemlich fest davon überzeugt, daß die Elenbaas-Hellersche Theorie [1, 2] (vgl. [3, 4]) den wesentlichen Mechanismus einer wandstabilisierten Hochdruckbogensäule [5] beschreibt. Sie formuliert die Forderung, daß in jedem Volumenelement sich die Stromleistung in Abstrahlung und Energieverlust durch Wärmeleitung aufteile und steht damit auf ganz sicherer Grundlage, wenn man Strahlung und Wärmeleitung durch das Temperaturfeld ausdrücken kann.

a) Als Volumenelement nehmen wir einen Ringzylinder von 1 cm Höhe mit einem inneren Radius r und äußeren Radius $r + dr$. Die Stromleistung führt ihm die Energie $2\, r\pi i(r)\, \mathfrak{E}\, dr$ zu, wenn $i\,(r)$ die noch von r abhängige Stromdichte und $\mathfrak{E}$ die Feldstärke ist. Durch Ausstrahlung verliert es den Betrag $2\, r\pi\, S\,(r)\, dr$ und durch Wärmeableitung die Energie

$$-\,2\pi\varkappa \frac{d}{dr}\left[r\frac{dT}{dr}\right] dr\,.$$

Das Wärmeleitvermögen $\varkappa$ sei von der Temperatur unabhängig, d. h. der Anteil durch ambipolare Trägerdiffusion [4, 5] und der Energietransport durch Strahlung der Resonanzlinien [6] wird vernachlässigt. Den Ionisationsgrad x gewinnen wir aus der Sahagleichung

$$x = \frac{k^{5/4}}{h^{3/2}}\,(2\pi m)^{3/4}\, T^{5/4}\, p^{-\frac{1}{2}}\, e^{-\frac{e U_i}{2 k T}}$$

(k = Boltzmann-Konstante, m = Elektronenmasse, p = Druck in bar). Mit der Teilchenzahl $n_0 = p/kT$ multipliziert, erhalten wir die Elektronenkonzentration $n_e = px/kT$ und daraus die Stromdichte i

$$i = n_e b_e e \mathfrak{E}\,.$$

Da die Beweglichkeit dem Druck indirekt proportional ist, setzen wir noch $b_e = \beta/p$ und haben dann

$$i = \frac{e\mathfrak{E}\beta p^{-\frac{1}{2}} k^{\frac{1}{4}} T^{\frac{1}{4}} (2\pi m)^{3/4}}{h^{3/2}}\, e^{-\frac{e U_i}{2 k T}}\,.$$

Die Ausstrahlung S ist der Zahl der angeregten Atome proportional, wodurch man

$$S = B \cdot n_0 e^{-\frac{e U_a}{k T}} = \frac{Bp}{kT} e^{-\frac{e U_a}{k T}}$$

gewinnt. U_i bzw. U_a bedeuten die wirksame Ionisierungs- (siehe [7]) bzw. Anregungsspannung [8].

Setzt man alles ein, so erhält man für den radialen Temperaturverlauf die Elenbaas-Hellersche Differentialgleichung

$$\left.\begin{aligned} &\frac{\mathfrak{E}^2 e\beta p^{-\frac{1}{2}} k^{1/4} T^{1/4} (2\pi m)^{3/4}}{h^{3/2}}\, e^{-\frac{e U_i}{2 k T}} \\ &\quad = \frac{Bp}{kT} e^{-\frac{e U_a}{k T}} - \frac{\varkappa}{r}\frac{d}{dr} r \frac{dT}{dr}\,. \end{aligned}\right\} \qquad (1)$$

Führt man die reduzierte Temperatur

$$\vartheta = \frac{kT}{eU_i}$$

und den Abstand

$$\varrho = \frac{r}{R}$$

von der Bogenachse in Bruchteilen des Rohrradius R als Variable ein, so kommt man zu der Gleichung

$$\frac{1}{\varrho}\frac{d}{d\varrho}\varrho\frac{d\vartheta}{d\varrho} = K_2 \vartheta^{-1} e^{-\frac{U_a}{U_i \vartheta}} - K_1 \vartheta^{\frac{1}{4}} e^{-\frac{1}{2\vartheta}} \qquad (1a)$$

mit den Abkürzungen

$$K_1 = \mathfrak{E}^2 R^2 p^{-\frac{1}{2}} \frac{e\beta\,(2\pi m)^{\frac{3}{4}} k}{\varkappa h^{\frac{3}{2}} (eU_i)^{\frac{3}{4}}} \qquad (2a)$$

$$K_2 = p R^2 \frac{Bk}{\varkappa\,(eU_i)^2}\,. \qquad (2b)$$

Ähnlich sind zwei Entladungen, wenn K_1 und K_2 dieselben Werte haben. Für sie gilt dann

$$p \sim \frac{1}{R^2}\,, \qquad \mathfrak{E} \sim R^{-\frac{3}{2}} \qquad (3)$$

und die Gleichung (1a) ist für alle ähnlichen Entladungen dieselbe. Es ist bekannt und läßt sich leicht nachrechnen, daß Entladungen mit gleicher Leistung und gleicher Gasmenge pro cm Länge ähnlich sind, also zu den gleichen Werten von K_1 und K_2 gehören [1, 2].

b) Alle Fragen, die über die Ähnlichkeitsgesetze hinausgehen, können nur beantwortet werden, wenn die Gleichung (1a) integriert wird. Da dies vor kurzem geschehen ist [9], sollen jetzt die wichtigsten Folgerungen aus ihr gezogen werden. Hierbei kann man natürlich keine quantitative Übereinstimmung mit den Beobachtungen erwarten, da ja bei der Integration die ambipolare Diffusion und das Strahlungsleitvermögen unberücksichtigt geblieben sind und die Elektronenbeweglichkeit und die Wärmeleitung temperaturunabhängig angenommen wurden. Es scheint aber von großer Wichtigkeit zu wissen, inwieweit das qualitative Bild das Beobachtungsmaterial wiedergibt. Nur auf diese Weise

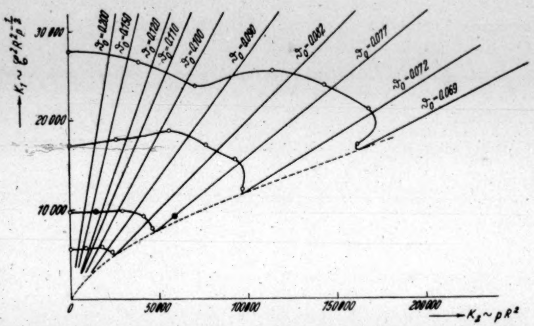

Fig. 1. Kurven ϑ_0=const (ϑ_w=0) im $K_1 \sim \mathfrak{E}^2 R^2 p^{-\frac{1}{2}}$- und $K_2 \sim p R^2$-Diagramm, für die eine den Randbedingungen genügende Lösung der Elenbaas-Hellerschen Differentialgleichung möglich ist. Die Umhüllende gibt die noch von Druck und Rohrradius abhängende minimale Brennspannung der Bogenentladung.

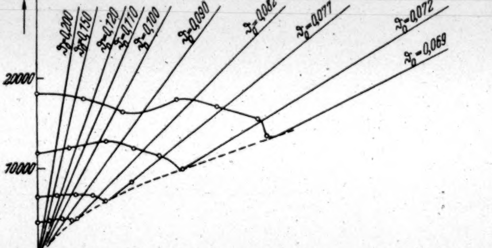

Fig. 1a. Kurven ϑ_0 = const (ϑ_w = 0,005) im $K_1 K_2$-Diagramm.

kann man auch einen Einblick gewinnen, wie stark die vernachlässigten Umstände sich in Wirklichkeit auswirken.

In der Fig. 1 sind in dem von den Konstanten K_1 und K_2 ausgespannten Feld die Kurven eingezeichnet, für welche die reduzierten Temperaturen ϑ_0 in der Achse der Entladung feste Zahlwerte annehmen, wobei die Wandtemperaturen ϑ_w willkürlich gleich 0 gesetzt wurden. Für die ϑ_0 handelt es sich dabei um Werte, wie sie wirklich in der Quecksilberhochdrucksäule vorkommen. Was uns zuerst auffällt, ist, daß diese Kurven nur einen Teil des ganzen K_1, K_2-Bereichs bedecken. Die Kurven ϑ_0 = const bilden offensichtlich eine Umhüllende, welche ganz roh durch eine Parabel

$$\frac{K_1^2}{K_2} = C^2 = \text{const} \tag{4}$$

angegeben wird. Ist

$$K_1 > C\sqrt{K_2}, \tag{4a}$$

so ist ein Bogen möglich, ist

$$K_1 < C\sqrt{K_2}, \tag{4b}$$

so gibt es keinen Bogen. Drückt man K_1 und K_2 durch $\mathfrak{E}$, R und p aus, so findet man, daß

$$\mathfrak{E} \geq \sqrt{\frac{C' p}{R}}$$

sein muß, um den Bogen möglich zu machen.

Es ist also eine minimale Brennspannung

$$\mathfrak{E}_{\min} = \sqrt{\frac{C' p}{R}} \tag{5}$$

notwendig, die ganz grob zur Wurzel des Rohrradius umgekehrt und der Wurzel aus dem Gasdruck direkt proportional ist. Genau genommen ist die Umhüllende keine Parabel und die Minimalspannung folgt dem Gesetz (5) nicht genau. Zu jedem Rohrradius und Druck gehört jedoch eine ganz bestimmte Mindestfeldstärke, mit der der Bogen noch gerade brennen kann. Diese nimmt bei wachsendem Rohrradius langsam ab und steigt mit dem Druck an (vgl. [8, 10]). Um dies deutlich zu machen, ist in der Fig. 2 die Kurvenschar der Fig. 1 umgezeichnet, so daß $\sqrt{K_1\sqrt{K_2}}$ gegen K_2 aufgezeichnet ist. Da aber $\sqrt{K_1\sqrt{K_2}}$ proportional $\mathfrak{E} R^{\frac{3}{2}}$ und K_2 proportional $p R^2$ ist, zeigt die Umhüllende dieser Kurven, wie die Minimalspannung bei festem Rohrradius mit dem Druck steigt. In der Fig. 3 ist in ähnlicher Weise $\sqrt{\frac{K_1}{K_2}} \sim \mathfrak{E} p^{-\frac{3}{4}}$ gegen $K_2 \sim R^2 p$ aufgetragen. Hier sieht man, wie bei konstantem Druck die Minimalspannung mit wachsendem Rohrquerschnitt abnimmt.

Beim wirklichen Bogen ist es fast trivial, daß die Brennfeldstärke nach unten begrenzt ist. Es ist aber wichtig zu sehen, daß dies auch aus der Theorie folgt und nicht erst daher kommt, daß man bei zu kleiner Feldstärke die Bedingungen verläßt, unter denen die Theorie entwickelt wurde.

c) Die Kurven $\vartheta_0 = \text{const}$ der Fig. 1 haben alle folgenden charakteristischen Verlauf. Bei kleinem K_2 setzen sie mit einem bestimmten Wert K_1 ein und verlaufen mit gewissen Schwankungen im wesentlichen horizontal bzw. etwas abwärts, um sich dann ziemlich plötzlich nach einer sehr charakteristischen Einsackung nach unten einer Asymptoten zu nähern, welche durch

$$\frac{K_2}{K_1} = A = \text{const}$$

wiedergegeben wird. Zu jedem Wertepaar $K_1 K_2$ gehören zwei verschiedene Temperaturen ϑ_0 in der Entladungsachse. Hat man also Rohrradius, Druck und Feldstärke so gewählt, daß ein Bogen überhaupt möglich ist, so gibt es noch immer zwei verschiedene Entladungsformen mit verschiedenen Temperaturverteilungen über dem Rohrquerschnitt. Diese beiden Formen müssen wir etwas genauer untersuchen. Zu der niederen Temperatur in der Achse (Entladungsform I) gehört eine Temperaturverteilung, wie sie in der Fig. 4a gezeichnet ist. Nur in der Mitte des Rohres hat man hohe Temperatur, während nahe der Rohrwand das Gas kalt bleibt. Die Entladungsform II mit der hohen Temperatur in der Achse zeigt fast keinen Temperaturabfall über dem Rohrquerschnitt. Erst dicht an der Wand

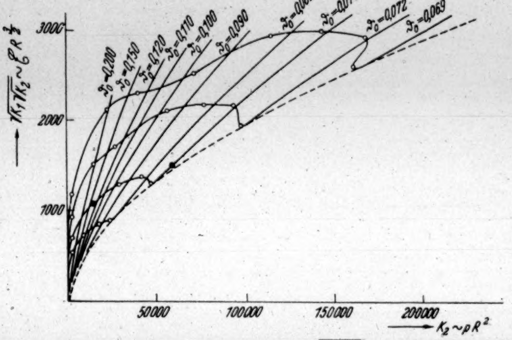

Fig. 2. Kurven $\vartheta_0 = \text{const}$ ($\vartheta_w = 0$) im $\sqrt{K_1\sqrt{K_2}} \sim \mathfrak{E} R^{\frac{3}{2}}$-, $K_2 \sim p R^2$-Diagramm. Die Umhüllende zeigt, wie die minimale Brennspannung bei festem Rohrradius mit dem Druck steigt.

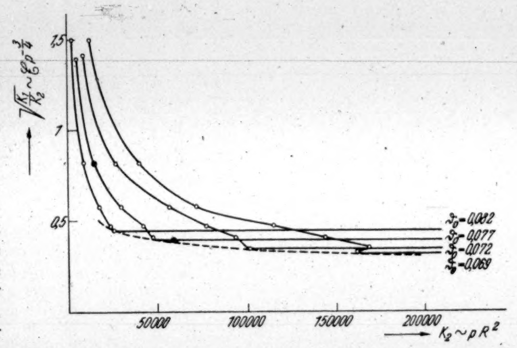

Fig. 3. Kurven $\vartheta_0 = \text{const}$ ($\vartheta_w = 0$) im $\sqrt{\frac{K_1}{K_2}} \sim \mathfrak{E} p^{-\frac{3}{4}}$-, $K_2 \sim pR^2$-Diagramm. Bei konstantem Druck nimmt die minimale Brennspannung mit wachsendem Rohrquerschnitt ab.

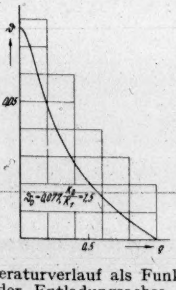

Fig. 4a. Temperaturverlauf als Funktion des Abstandes von der Entladungsachse bei der Entladungsform I $\left(\vartheta_0 = 0{,}077, \frac{K_2}{K_1} = 1{,}5\right.$; siehe Fig. 1–3$\left.\right)$.

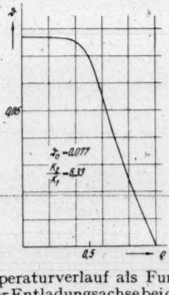

Fig. 4b. Temperaturverlauf als Funktion des Abstandes von der Entladungsachse bei der Entladungsform II $\left(\vartheta_0 = 0{,}077, \frac{K_2}{K_1} = 6{,}33\right.$; siehe Fig. 1 bis 3$\left.\right)$.

nimmt die Temperatur fast sprunghaft ab. Dies ist in der Fig. 4b dargestellt. In den Fig. 1—3 sind die beiden Punkte durch Kreise markiert, für welche die Temperaturverteilungen 4a und 4b gezeichnet sind.

Wir studieren zuerst die Entladungsform II, da sie wesentlich einfacher ist und einer Integration der Differentialgleichung nicht bedarf. In der Rohrachse verschwindet $d^2\vartheta/d\varrho^2$ und es bleibt zur Bestimmung von $\vartheta = \vartheta_0$ die Gleichung

$$K_2 \vartheta_0^{-1} e^{-\frac{U_a}{U_i \vartheta_0}} = K_1 \vartheta_0^{\frac{1}{4}} e^{-\frac{1}{2\vartheta_0}} \tag{6}$$

zurück. Hieraus berechnet sich ϑ_0 als Funktion von

$$\frac{K_2}{K_1} \sim \frac{p^{\frac{3}{2}}}{\mathfrak{E}^2},$$

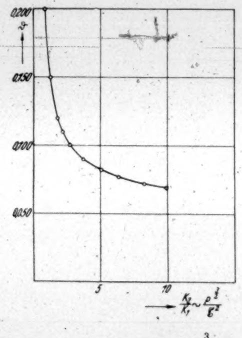

Fig. 5. ϑ_0 als Funktion von $\frac{K_2}{K_1} \sim \frac{p^{\frac{3}{2}}}{\mathfrak{E}^2}$ bei der Entladungsform II. Die Maximaltemperatur steigt mit dem Gradienten und nimmt mit dem Druck ab.

die in der Fig. 5 für die Quecksilberhochdrucksäule mit $U_a = 8$ Volt und $U_i = 9$ Volt graphisch dargestellt ist. In diesem Ast der Entladung steigt die Maximaltemperatur mit dem Gradienten an und nimmt mit dem Druck ab. Für Punkte der Fig. 1—3, die sich weiter draußen auf den Asymptoten $\vartheta = \vartheta_0$ befinden, kann man auch die Stromleistung und die Stromstärke leicht berechnen. Schon in der Fig. 4b, die sich auf einen Punkt bezieht, der noch im Anfang des asymptotischen Astes liegt, ist die Temperatur über die innere Hälfte des Rohrradius, also über ein Viertel des Querschnitts praktisch konstant. Geht man noch weiter auf der Asymptote hinaus, so hat man fast über dem ganzen Rohrquerschnitt eine konstante Temperatur und nur in einer schmalen Wandzone erfolgt der schnelle Temperaturabfall zur Wand. Die Wärmeableitung spielt in der Energiebilanz keine Rolle, die ganze Stromleistung wird praktisch abgestrahlt. In dem Ausdruck für die Leistung L

$$\frac{k}{\varkappa e U_i} L = 2\pi K_1 \int_0^1 \vartheta^{\frac{1}{4}} e^{-\frac{1}{2\vartheta}} \varrho \, d\varrho \tag{7}$$

und die Stromstärke I

$$\frac{k}{\varkappa e U_i} I = \frac{2\pi K_1}{\mathfrak{E}} \int_0^1 \vartheta^{\frac{1}{4}} e^{-\frac{1}{2\vartheta}} \varrho \, d\varrho \tag{8}$$

kann man $\vartheta = \vartheta_0$ einsetzen und erhält dann

$$\frac{k}{\varkappa e U_i} L = \pi K_1 \vartheta_0^{\frac{1}{4}} e^{-\frac{1}{2\vartheta_0}} \tag{7a}$$

$$\frac{k}{\varkappa e U_i} I = \frac{\pi K_1}{\mathfrak{E}} \vartheta_0^{\frac{1}{4}} e^{-\frac{1}{2\vartheta_0}}. \tag{8a}$$

Hier hängt ϑ_0 noch von K_2/K_1 das heißt von $\mathfrak{E}$ und p, nicht aber von R ab, während in K_1 die Größen R^2, $\mathfrak{E}$ und p enthalten sind.

Zunächst denken wir uns $\mathfrak{E}$ und p festgehalten und stellen fest, daß Strom und Leistung dem Rohrquerschnitt proportional sind, wenn wir uns überhaupt weit genug draußen auf dem asymptotischen Ast befinden, d. h. wenn $\mathfrak{E}$ groß genug ist. Halten wir R fest, so ist $K_2 \sim p$; $K_1 \sim \mathfrak{E}^2 p^{-1/2}$, $\mathfrak{E} \sim \sqrt{K_1 \sqrt{K_2}}$ und wir können zu jeder Kombination $K_1 K_2$ aus Fig. 5 einen Wert ϑ_0 entnehmen.

Nun tragen wir für feste K_2

$$I \sim \pi \sqrt{\frac{K_1}{\sqrt{K_2}}} \vartheta_0^{\frac{1}{4}} e^{-\frac{1}{2\vartheta_0}}$$

gegen $\sqrt{K_1 \sqrt{K_2}} \sim \mathfrak{E}$ auf und haben damit die Kennlinie der Entladung bei konstantem Druck. Dies ist in Fig. 6 für drei verschiedene K_2, also drei verschiedene Drucke geschehen. Dieser Entladungstyp besitzt eine schwach steigende Charakteristik. Da die Entladung schon den ganzen Querschnitt erfüllt, kann der Strom nur durch Erhöhung der Stromdichte erhöht werden und dies macht die Kennlinie steigend [8, 11].

Die Entladungsform I können wir nur untersuchen, wenn die Temperaturverteilung über den Querschnitt für eine ganze Anzahl von Kombinationen $K_1 K_2$ wirklich ausgerechnet wird.

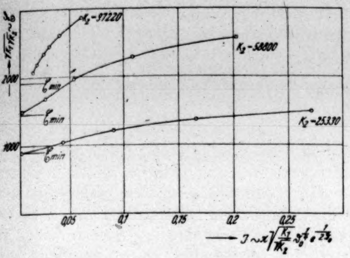

Fig. 6. Kennlinien des Entladungstyps II bei festem Rohrradius.

$$\left(\sqrt{K_1\sqrt{K_2}} \sim \mathfrak{E} \text{ gegen } I \sim \pi \sqrt{\frac{K_1}{\sqrt{K_2}}}\, \vartheta_0^{\frac{1}{4}} e^{-\frac{1}{2\vartheta_0}}\right)$$

$K_2 \sim p$ als Parameter.

Die Gleichung (1) muß also numerisch gelöst werden. Dies ist, wie schon erwähnt, vor einiger Zeit geschehen [9], und wir können zu jeder Kombination $K_1\,K_2$ die Leistung L

$$\frac{k}{\varkappa e U_i} L = 2\pi K_1 \int\limits_0^1 \vartheta^{\frac{1}{4}} e^{-\frac{1}{2\vartheta}} \varrho\, d\varrho \qquad (7)$$

wirklich ausrechnen. Wir verfahren dabei so, daß wir zuerst solche Kombinationen $K_1\,K_2$ aussuchen, die alle zu einer bestimmten Maximaltemperatur ϑ_0 gehören und die Leistung gegen das Verhältnis K_2/K_1 auftragen. Auf diese Weise entstehen die Kurven der Fig. 7 für

$\vartheta_0 = 0{,}082$; $\vartheta_0 = 0{,}077$; $\vartheta_0 = 0{,}072$; $\vartheta_0 = 0{,}069$.

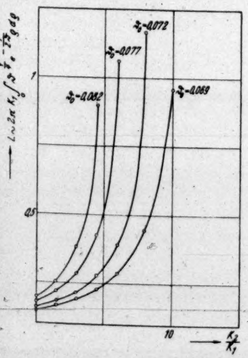

Fig. 7. Die Leistung $L \sim 2\pi K_1 \int\limits_0^1 \vartheta^{\frac{1}{4}} e^{-\frac{1}{2\vartheta}} \varrho\, d\varrho$ als Funktion von $\frac{K_2}{K_1}$ für verschiedene Achsentemperaturen ϑ_0.

Hält man Druck und Rohrradius, also K_2 fest, so ist die Stromstärke

$$I \sim \frac{L R}{p^{\frac{1}{4}} \sqrt{K_1}}$$

und andererseits unter diesen Umständen

$$\mathfrak{E} \sim \frac{\sqrt{K_1}\, p^{\frac{1}{4}}}{R}.$$

Wir können also jeder Kombination $K_1\,K_2$ mit der Fig. 7 die zugehörige Leistung zuordnen und dann

$$\sqrt{K_1\sqrt{K_2}} \sim \mathfrak{E} R^{\frac{3}{2}}$$

gegen

$$\frac{L}{\sqrt{K_1\sqrt{K_2}}} \sim I \cdot R^{-\frac{3}{2}}$$

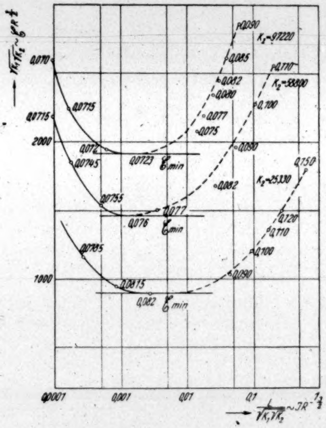

Fig. 8. Kennlinien des Entladungstyps I.

$$\left(\sqrt{K_1\sqrt{K_2}} \sim \mathfrak{E} R^{\frac{3}{2}} \text{ gegen } \frac{L}{\sqrt{K_1\sqrt{K_2}}} \sim I R^{-\frac{3}{2}}\right)$$

mit Fortsetzung in die Entladungsform II (punktierte Kurve) mit $K_2 \sim p R^2$ als Parameter. An mehreren Punkten der Kennlinien ist die Maximaltemperatur mit angegeben.

in einer neuen Abbildung auftragen, indem man die Punkte, die zu gleichem K_2 (Druck) gehören, durch Kurven verbindet. Wir erhalten so in einem allerdings willkürlichen Maßstab die Kennlinien der Entladung für diese K_2. Dies ist in der Fig. 8 für drei Werte K_2 geschehen.

Außerdem ist an mehreren Punkten der Kennlinien die Maximaltemperatur mit angegeben. Bei festgelegtem Rohrradius gehören die Kurven mit größerem K_2 zum höheren Druck. Neben den ausgezogenen Kennlinien des Entladungstypes I zeigt die Fig. 8 noch die punktierte Fortsetzung der Kennlinie in den Ast II.

Bei festgehaltenem Druck und Rohrradius besteht die Kennlinie des Bogens aus einem fallenden Ast, bei dem die Entladung im Rohrinnern einen Schlauch bildet, der deutlich von der Rohrwand abgesetzt ist. Er gehört zu kleinen Stromstärken.

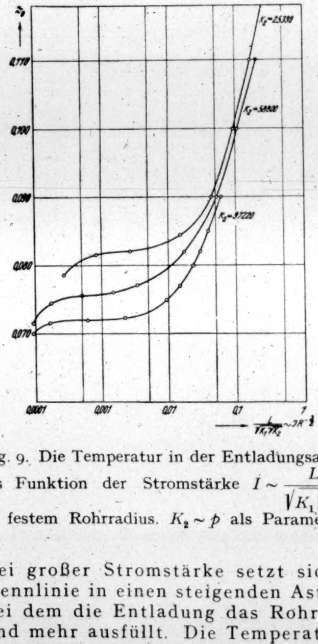

Fig. 9. Die Temperatur in der Entladungsachse ϑ_0 als Funktion der Stromstärke $I \sim \frac{L}{\sqrt{K_1\sqrt{K_2}}}$ bei festem Rohrradius. $K_2 \sim p$ als Parameter.

Bei großer Stromstärke setzt sich die Kennlinie in einen steigenden Ast fort, bei dem die Entladung das Rohr mehr und mehr ausfüllt. Die Temperatur ist im fallenden Ast niedriger als im steigenden. Die Fig. 9 zeigt, wie die Maximaltemperatur mit dem Strom wächst. Hält man den Strom fest, so ist in den beiden Ästen die Maximaltemperatur um so höher, je niedriger der Druck ist [7, 10, 11, 12].

d) Man kann auch die Frage beantworten, wie sich bei festgehaltenem Strom der Gradient mit dem Druck ändert. Wir brauchen nur aus der Fig. 8 für feste Werte von $L \big/ \sqrt{K_1\sqrt{K_2}}$ die zugehörigen Werte von $\sqrt{K_1\sqrt{K_2}}$ und K_2 zu entnehmen und

$$\sqrt{K_1\sqrt{K_2}} \sim \mathfrak{E} R^{\frac{3}{2}}$$

gegen

$$K_2 \sim R^2 p$$

aufzutragen. Wir erhalten dann drei Punkte einer Kurve, die uns die Abhängigkeit des Gradienten vom Druck für einen festen Wert des Stroms in willkürlichem Maßstab gibt. In beiden Ästen steigt der Gradient mit dem Druck an, und zwar etwas schwä-

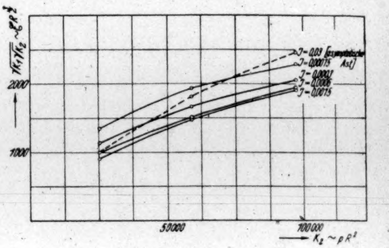

Fig. 10. Abhängigkeit des Gradienten $\sqrt{K_1\sqrt{K_2}} \sim \mathfrak{E} R^{\frac{3}{2}}$ vom Druck $K_2 \sim p R^2$ bei festgehaltener Stromstärke.

cher als proportional. Dies ist in der Fig. 10 dargestellt, wo für verschiedene J die Größe $\mathfrak{E} R^{\frac{3}{2}}$ gegen $R^2 p$ aufgezeichnet ist [14, 15, 16, 17].

Das Ergebnis dieser numerischen Ausschöpfung der Elenbaas-Hellerschen Differentialgleichung führt tatsächlich qualitativ sehr weitgehend zu denselben Gesetzmäßigkeiten, die man auch aus experimentellen Beobachtungen gewinnt.

e) Experimentell sind allerdings Untersuchungen, bei denen der Druck konstant gehalten wird, nur mühsam durchzuführen, weil dabei der Lichtbogen an der Pumpe betrieben werden muß. Viel einfacher ist es z. B., ein abgeschlossenes Entladungsgefäß, d. h. eine Quecksilberlampe zu nehmen und die Kennlinie auszumessen. Dabei ist aber nicht der Druck, sondern die im Rohr befindliche Quecksilbermenge konstant. Dieser Fall ist wieder der Berechnung weniger gut zugänglich, weil dabei auch die Wandtemperatur eine große Rolle spielt. Leicht ist diese Rechnung nur für den steigenden Ast der Kennlinie durchzuführen. Bei fester Gasmenge im Rohr ist dann der Druck der Temperatur proportional, welche ja fast im ganzen

Rohr als konstant angesehen werden kann. Man setzt dann zweckmäßig

$$\left.\begin{aligned} p &= \frac{NkT}{R^2\pi} = \frac{eU_i N}{R^2\pi}\vartheta_0 \\ C_1 &= \frac{\mathfrak{E}^2 R^3}{N^{1/2}} \cdot \frac{e\beta k\pi^{\frac{1}{2}}(2\pi m)^{1/4}}{\varkappa h^{3/2}(eU_i)^{3/4}} \\ C_2 &= N \cdot \frac{Bk}{eU_i\pi} \\ K_2 &= C_2\vartheta_0 \qquad K_1 = C_1\vartheta^{-\frac{1}{2}} \end{aligned}\right\} \tag{9}$$

(N = Zahl der Atome pro cm Rohrlänge)

und erhält statt der Gleichung (6)

$$C_2 e^{-\frac{U_a}{U_i\vartheta_0}} = C_1 \vartheta_0^{-\frac{1}{4}} e^{-\frac{1}{2\vartheta_0}}. \tag{10}$$

Hieraus berechnet man ϑ_0 als Funktion von C_2/C_1.

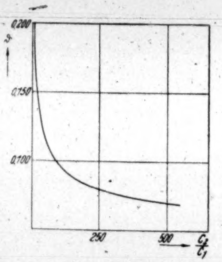

Fig. 11. ϑ_0 als Funktion von $\frac{C_2}{C_1} \sim \frac{N^{\frac{3}{4}}}{\mathfrak{E}^2}\left(K_2 = C_2\vartheta_0;\ K_1 = C_1\vartheta_0^{-\frac{1}{2}}\right)$ beim Entladungstyp II.

Das Ergebnis dieser Berechnung ist in der Fig. 11, die der Fig. 5 ganz analog ist, niedergelegt. Für Leistung und Strom erhält man dann

$$\frac{k}{\varkappa e U_i} L = \pi C_1 \vartheta_0^{-\frac{1}{4}} e^{-\frac{1}{2\vartheta_0}} \tag{11}$$

$$\frac{k}{\varkappa e U_i} I = \pi \frac{C_1}{\mathfrak{E}} \vartheta_0^{-\frac{1}{4}} e^{-\frac{1}{2\vartheta_0}} \tag{12}$$

und aus der zweiten dieser Gleichungen die Kennlinie der Entladung. Siehe Fig. 12 (analog Fig. 6). C_2 ist der Hg-Menge, die im Rohr pro cm Länge enthalten ist, proportional.

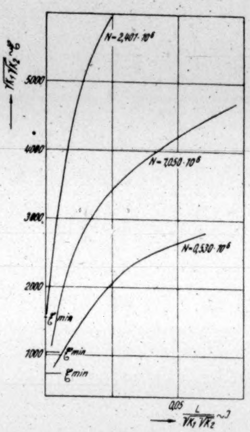

Fig. 12. Kennlinien des Entladungstyps II bei festem Rohrradius

$\left(\sqrt{K_1\sqrt{K_2}} \sim \mathfrak{E}\ \text{gegen}\ \frac{L}{\sqrt{K_1\sqrt{K_2}}} \sim I\right)$

$N \sim C_2 = \frac{K_2}{\vartheta_0}$ (Gasmenge pro cm Rohrlänge) als Parameter.

Sehr viel mühsamer ist es, den fallenden Ast der Kennlinie zu berechnen. Vor allem muß die Wandtemperatur bekannt sein, denn es kann keinesfalls $T_W = 0$ gesetzt werden. Die Gasmenge pro cm Rohrlänge N ist dann

$$\left.\begin{aligned} N &= 2\pi R^2 \int_0^1 \frac{p}{kT}\varrho\, d\varrho = \frac{2p\pi R^2}{eU_i}\int_0^1 \frac{\varrho\, d\varrho}{\vartheta} \\ &\sim K_2 \int_0 \frac{\varrho\, d\varrho}{\vartheta}. \end{aligned}\right\} \tag{13}$$

Das Integral kann für jede Kombination $K_1 K_2$ berechnet werden, wenn die Wandtemperatur gegeben ist. Man muß zuerst für die betreffende Wandtemperatur (wir haben $\vartheta_w = 0{,}005$, T_w = etwa 520° gewählt), die Fig. 1 und alle anderen Abbildungen neu zeichnen – insbesondere die Temperaturverteilungen über den Querschnitt. Die Gleichung (13) legt K_1 als eine Funktion von N und K_2 fest. Zunächst wird man solche Kombinationen $K_1 K_2$ wählen, die zu einem bestimmten ϑ_0 gehören, die zu ihnen gehörigen N ausrechnen und dann als Funktion von K_2/K_1 für diese ϑ_0 auftragen. Man erhält dann eine Schar von Kurven ähnlich wie Fig. 7,

Fig. 13. Aus dieser Figur entnimmt man ϑ_0 als Funktion von K_2/K_1 für jeden Wert von N. Mit Hilfe der Fig. 1a kann man nun für jede Kombination ϑ_0, N, die Werte von K_1 und K_2 einzeln gewinnen und aus Fig. 7[1]) die Leistung auffinden. Dann kann man schließlich eine Figur zeichnen, die der Fig. 8 entspricht, in der die Kennlinien des Bogens für verschiedene Werte von N eingetragen sind (Fig. 14). Das Ergebnis ist ganz ähnlich wie bei konstantem Druck.

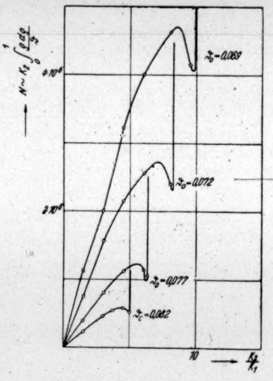

Fig. 13. Die Gasmenge pro cm Rohrlänge $N \sim K_2 \int\limits_0^1 \frac{\varrho\, d\varrho}{\vartheta}$ als Funktion von $\frac{K_2}{K_1}$ für verschiedene Maximaltemperaturen ϑ_0.

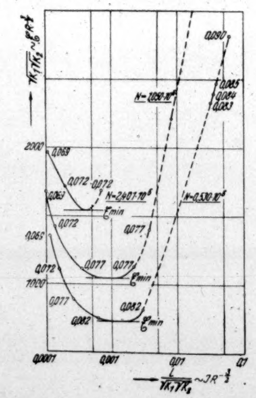

Fig. 14. Kennlinien des Entladungstyps I $\left(\sqrt{K_1 \sqrt{K_2}} \sim \mathfrak{E} R^{\frac{3}{2}} \text{ gegen } \frac{L}{\sqrt{K_1 \sqrt{K_2}}} \sim I R^{-\frac{3}{2}}\right)$ mit Fortsetzung in die Entladungsform II (punktierte Kurve) für $N \sim K_2 \int\limits_0^1 \frac{\varrho\, d\varrho}{\vartheta}$ (Gasmenge pro cm Rohrlänge) als Parameter. An mehreren Punkten der Kennlinien ist die Maximaltemperatur mit angegeben.

Zusammenfassung

1. Zum Aufrechterhalten des Bogens ist eine minimale Brennspannung erforderlich, welche ganz grob zur Wurzel des Rohrradius umgekehrt und der Wurzel des Druckes direkt proportional ist. Zu jedem Rohrradius und Druck gehört eine ganz bestimmte Mindestspannung, mit der der Bogen gerade noch brennen kann. Diese nimmt mit wachsendem Rohrradius langsam ab und steigt mit dem Druck an.
2. Hat man Rohrradius und Druck so gewählt, daß ein Bogen überhaupt brennen kann, so gibt es noch immer zwei verschiedene Entladungsformen mit verschiedenen Temperaturverteilungen über den Querschnitt. Die eine Form bildet einen Entladungsschlauch mit hoher Temperatur in der Bogenachse, während die Wandzonen relativ kalt bleiben. Leistung und Strom sind verhältnismäßig klein, die Kennlinie ist fallend. Die andere Form füllt den Rohrquerschnitt bis auf eine dünne Randzone fast gleichmäßig aus. Leistung und Strom sind viel höher als in der ersten Form. Die Kennlinie steigt, wenn auch nur langsam.
3. In beiden Entladungsformen steigt der Gradient mit dem Druck an, und zwar etwas schwächer als proportional.
4. Bei festgehaltenem Strom ist die Temperatur in der Bogenmitte um so niedriger, je höher der Druck ist.
5. Bei festem Druck oder fester Gasmenge hat man bei kleinen Strömen zuerst die Entladungsform mit fallender Kennlinie. Bei Erhöhung des Stroms durchläuft man das Minimum der Brennspannung, an welches sich der steigende Ast anschließt, wobei sich die Entladung allmählich über den ganzen Querschnitt ausdehnt.
6. Alle diese Aussagen sind ausschließlich aus dem theoretischen Ansatz ohne jede Mitverwendung empirischer Daten gewinnbar. Sie ergeben sich bei der numerischen Integration der Elenbaas-Hellerschen Differentialgleichung zwangsläufig.

1) Der Ausdruck $K_1 \int\limits_0^1 \vartheta^{\frac{1}{4}} e^{-\frac{1}{2\vartheta}} \varrho\, d\varrho$ ist praktisch von der Wandtemperatur ϑ_w unabhängig.

Literaturverzeichnis

1) W. Elenbaas, Physica **2**, 169, 1935.
2) G. Heller, Physics **6**, 389, 1935.
3) R. Rompe und P. Schulz, Zeitschr. f. Phys. **112**, 691, 1939.
4) R. Rompe und P. Schulz, Zeitschr. f. Phys. **113**, 10, 1939.
5) W. Weizel, Zeitschr. f. techn. Phys. **24**, 90, 1943.
6) R. Mannkopf, Zeitschr. f. Phys. **120**, 301, 1943.
7) R. Rompe und M. Steenbeck, Ergebn. d. exakt. Naturwiss. **18**, 353, 1939.
8) W. Elenbaas, Physica **2**, 757, 1935.
9) G. Schmitz, Physik. Zeitschr. **44**, 129, 1943.
10) W. Elenbaas, Physica **4**, 279, 1937.
11) R. Rompe und W. Thouret, Zeitschr. f. techn. Phys. **19**, 352, 1938.
12) W. Elenbaas, Zeitschr. f. Phys. **78**, 603, 1932.
13) R. Rompe und W. Thouret, Verhand. d. Dtsch. Phys. Ges. **19**, 46, 1938.
14) W. Ende, Zeitschr. f. techn. Phys. **15**, 601, 1934.
15) W. Elenbaas, Physica **2**, 155, 1935.
16) W. Elenbaas, Physica **2**, 787, 1935.
17) R. Rompe und W. Thouret, Zeitschr. f. techn. Phys. **17**, 377, 1936.

Bonn und Braunschweig, 25. Juli 1943.

(Eingegangen 29. Juli 1943)

Normalfrequenz-Aussendung der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt über den Deutschlandsender werktäglich $10^h\ 40^{min}$.

Der Wert f der ausgestrahlten Normalfrequenz hat betragen:

$f_1 = 1000 \cdot (1 + \delta \cdot 10^{-9})$ Hz von $10^h\ 40^{min}$—$10^h\ 46^{min}$

und

$f_2 = 440 \cdot (1 + \delta \cdot 10^{-9})$ Hz von $10^h\ 46^{min}$—$10^h\ 49^{min}$.

1943	δ	1943	δ
September 1	+ 5	September 16	− 9
2	− 10	17	− 21
3	—[1])	18	− 9
4	+ 7	19	—
5	—	20	− 11
6	− 13	21	− 15
7	− 25	22	− 15
8	− 24	23	− 13
9	− 23	24	+ 1
10	—[1])	25	− 7
11	—[1])	26	—
12	—	27	− 17
13	− 20	28	− 23
14	− 25	29	− 23
15	− 25	30	− 27

1) Nicht aufgenommen.

Berlin-Charlottenburg, den 5. Oktober 1943.

Physikalisch-Technische Reichsanstalt, Abteilung II.

Im Auftrage:

A. Scheibe, U. Adelsberger

Berichtigung zum Isotopenbericht 1942

Von S. Flügge und J. Mattauch

In Tabelle I unseres Berichts sind für die Elemente von Thallium bis Uran auf S. 194 in der Spalte $(M-A) \cdot 10^4$ versehentlich falsche Werte eingesetzt. Im folgenden sind die richtigen Zahlen, wie sie aus den Massendefekten (der nächsten Spalte) berechnet sind, angegeben. Die in Tabelle II auf S. 200/201 angeführten Packungsanteile f für diese Elemente, die unmittelbar aus den Massendefekten berechnet sind, bleiben davon unbeeinflußt.

Wir danken Herrn Watzlawek für den freundlichen Hinweis auf unser Versehen.

Z	Isotop	A	$(M-A) \cdot 10^4$
81	*AcC″*	207	469
	ThC″	208	526
	RaC″	210	622
82	*RaG*	206	429
	AcD	207	445
	ThD	208	465
	RaD	210	555
	AcB	211	603
	ThB	212	646
	RaB	214	739
83	*RaE*	210	547
	AcC	211	580
	ThC	212	631
	RaC	214	820
84	*Po*	210	526
	AcC′	211	565
	ThC′	212	599
	RaC′	214	678
	AcA	215	722
	ThA	216	758
	RaA	218	844
86	*An*	219	836
	Tn	220	865
	Rn	222	942
87	*AcK*	223	959
88	*AcX*	223	937
	ThX	224	967
	Ra	226	1030
	MsTh 1	228	1098
89	*Ac*	227	1052
	MsTh 2	228	1089
90	*RdAc*	227	1042
	RdTh	228	1065
	Io	230	1120
	UY	231	1156
	Th	232	1183
	UX 1	234	1253
91	*Pa*	231	1146
	UX 2	234	1243
92	*U II*	234	1210
	AcU	235	1244
	U I	238	1337

Berlin-Dahlem, 25. September 1943.

(Eingegangen 6. Oktober 1943)

BESPRECHUNGEN

Sämtliche in diesem Heft besprochenen oder vom Verlag angezeigten Bücher sind in allen deutschen Buchhandlungen zu erhalten

H. Mohler, Das Absorptionsspektrum der chemischen Bindung. VII und 170 Seiten. Mit 95 Abbildungen. Jena 1943. Gustav Fischer.

Das vorliegende Buch stellt die zweite Auflage des sich auf Fragen der reinen Chemie beziehenden Teiles des 1937 erschienenen Buches „Lösungsspektren" dar, welches in dieser Zeitschrift bereits besprochen worden ist (**40**, 144, 1939).

Die in den letzten Jahren erfolgte umfassende Erforschung der Absorptionsspektrophotometrie ließ es notwendig erscheinen, diesen Teil von der analytischen Anwendung dieser Untersuchungsmethode zu trennen, um den Umfang des Buches „Lösungsspektren" nicht zu groß werden zu lassen.

Auf Grund der Tatsache, daß die Lichtabsorption auf die chemische Bindung zurückzuführen ist, behandelt der Verfasser das Gebiet nach dem Bindungszustand und nicht nach den Körperklassen. Im Anschluß an einige Kapitel, welche sich mit den theoretischen Grundlagen, insbesondere mit den verschiedenen Arten der chemischen Bindung und der Wechselwirkung zwischen Licht und Materie befassen, werden die Spektren der verschiedenen Bindungen besprochen. Das Hauptgewicht wird hierbei auf die homöopolare Bindung und damit auf die organische Chemie gelegt. Der Verfasser hat die hier vorliegenden experimentellen Ergebnisse kritisch verarbeitet und in klarer, knapper Weise zur Darstellung gebracht, so daß Physiker und Chemiker wertvolle Anregungen für neue Untersuchungen bekommen können. Im letzten Kapitel zeigt der Verfasser in instruktiver Weise am Beispiel des Lignins, daß die Absorptionsspektrophotometrie bei der Konstitutionsforschung wertvolle Dienste zu leisten vermag. Klare Darstellung und gute Ausstattung werden dem anregend geschriebenen Buche die entsprechende günstige Aufnahme in den Fachkreisen sichern. H. Carlsohn

W. Seith und K. Ruthardt, Chemische Spektralanalyse. 2., verbesserte Auflage. Gr.-8°. X und 125 Seiten. Mit 68 Abbildungen und einer Tafel. Berlin 1941. Julius Springer.

Die Vorzüge dieses für die Laboratoriumspraxis wertvollen Buches sind bereits bei Besprechung der ersten Auflage (**41**, 427, 1940) aufgezeigt worden. Daß zwei Jahre nach dem Erscheinen eine zweite Auflage notwendig geworden ist, beweist, daß sich das Buch zahlreiche Freunde erworben hat. Auch die vorliegende, sehr gut ausgestattete Auflage wird dem Praktiker bei der Ausführung spektralanalytischer Arbeiten ein guter Ratgeber sein.

H. Carlsohn

NACHRICHTEN

Dozenturen: An der Universität Heidelberg Dr. Kurt Wallenfels für Chemie, an der Universität Halle Dr. Günther Schenck für Chemie, an der Technischen Hochschule Dresden Dr. Arthur Jacob Steinorth für Sonderkapitel der technischen Chemie, an der Technischen Hochschule Linz Diplom-Ingenieur Felgitscher für Vermessungslehre, darstellende Geometrie und Mathematik.

Ernannt: Dr. Ernst Brüche zum Honorarprofessor für Physik, insbesondere Elektronenphysik an der Universität Berlin, der Dozent an der Universität Innsbruck Dr. Harald Fischer zum Wissenschaftlichen Rat an der Sternwarte der Universität Posen, der ordentliche Professor der theoretischen Physik an der Universität und Technischen Hochschule Breslau Dr. Erwin Fues in gleicher Eigenschaft an der Universität Wien, der Dozent für technische Chemie und technische Mikrobiologie an der Universität Berlin Dr. Richard Koch zum außerordentlichen Professor daselbst, der außerordentliche Professor an der Technischen Hochschule Stuttgart Reinhold Bauder zum ordentlichen Professor für elektrische Meßtechnik daselbst, der außerordentliche Professor für theoretische Physik an der Universität Erlangen Dr. Helmut Hönl in gleicher Eigenschaft an der Universität Freiburg i. Br.

In den Ruhestand: Der Direktor des Kaiser-Wilhelm-Institutes für Kohlenforschung in Köln-Mülheim, früher ordentlicher Professor für Chemie und Technologie der Brennstoffe an der Technischen Hochschule Berlin, Geh. Regierungsrat Dr. Franz Fischer, der ordentliche Professor für Naturwissenschaften und Ergänzungsfächer, insbesondere Experimentalphysik an der Bergakademie Freiberg Dr. Gustav Aeckerlein.

Gestorben: Der wissenschaftliche Mitarbeiter an der Technischen Hochschule Berlin Dr.-Ing. Willy Trost (im Osten gefallen), der frühere ordentliche Professor für theoretische und angewandte Physik an der Universität Erlangen Dr. Rudolf Reiger, der emeritierte ordentliche Professor für experimentelle Naturwissenschaft bzw. Experimentalphysik an der Reichsuniversität Amsterdam Dr. Pieter Zeeman, der emeritierte ordentliche Professor an der Tierärztlichen Hochschule Berlin und ehemalige Direktor des Chemischen Instituts derselben Dr. Georg Schroeter, der Assistent am Organischen Institut der Technischen Hochschule Hannover Dipl.-Chem. K. E. Intermann (im Felde gefallen).

Verantwortlicher Schriftleiter: i. V. Dr. Ludwig Bewilogua, Berlin. — Für den Anzeigenteil verantwortlich: A. Plohmann, Leipzig. — Verlag S. Hirzel, Leipzig C 1, Königstr. 2. — Druck: Bibliographisches Institut AG., Leipzig. — Zur Zeit gilt Anzeigenpreisliste 4. — Printed in Germany